

Bulletin  
de la  
Société française  
de  
Minéralogie et de Cristallographie

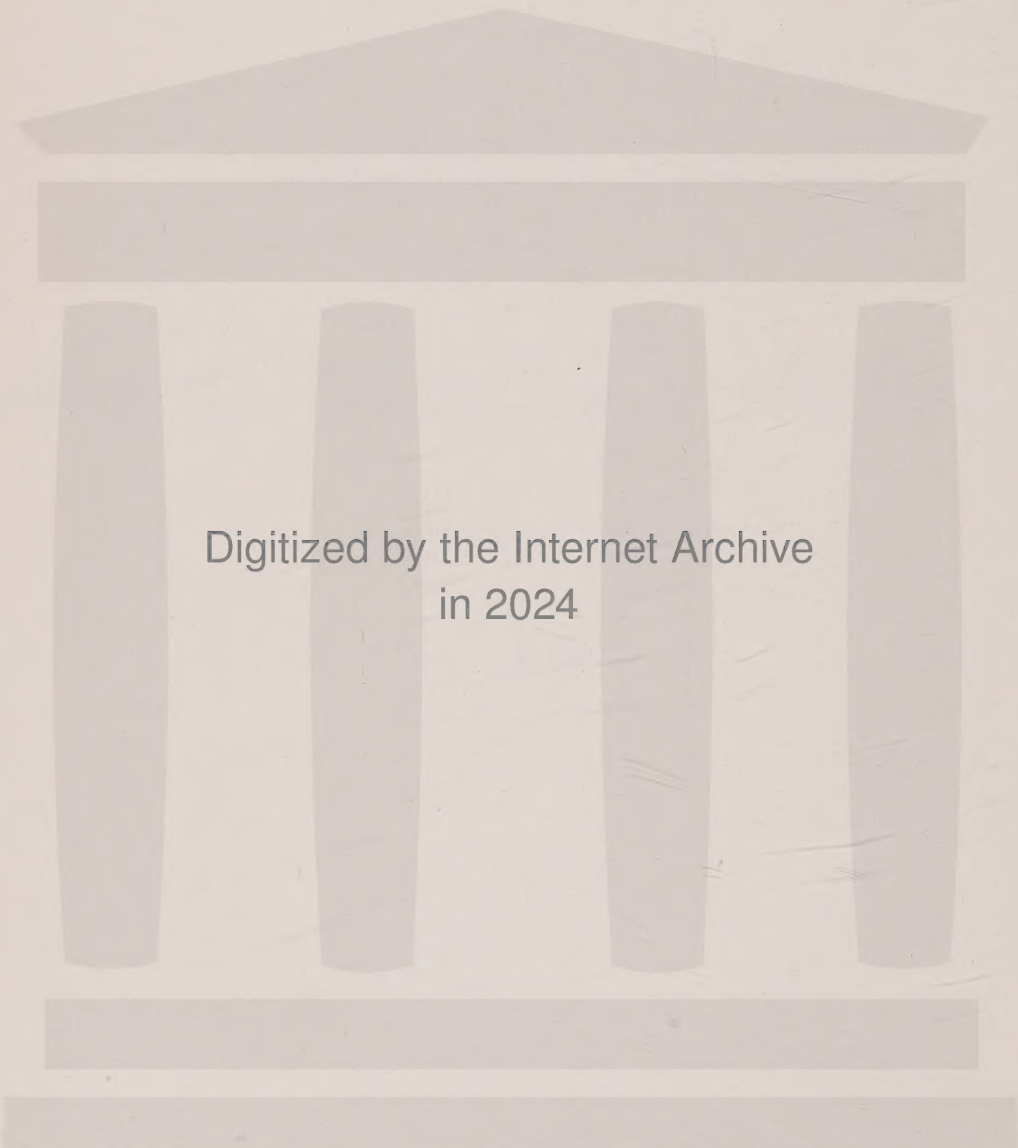
TOME QUATRE-VINGT-TROIS

1960

Périodique trimestriel publié avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

---

MASSON et C<sup>ie</sup>, dépositaires  
120, boul. St-Germain, PARIS, 6<sup>e</sup>



Digitized by the Internet Archive  
in 2024

Bulletin  
de la  
Société française de Minéralogie  
et de Cristallographie

---

ANNÉE 1960. -- MÉMOIRES.





# Contribution à l'étude de quelques oxydes doubles que forme le tantale avec l'étain, l'uranium et le calcium.

Application à la cassitérite et à la bétafite.

PAR M. GASPERIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

**Sommaire.** — Le dosage par spectrographie X du niobium et du tantale dans les minéraux et plusieurs synthèses ont été appliqués à l'étude de deux espèces minérales :

Les cassitérites pour lesquelles on discute le rôle des trois impuretés principales : fer, niobium et tantale

et les bétafites : l'auteur donne l'explication de leur diagramme de recristallisation et émet une hypothèse sur leur origine en liaison avec une étude sur la recristallisation de certains pyrochlores.

D'autre part, six composés nouveaux à base de tantale ont été obtenus au cours de ce travail : l'un d'eux s'apparente à l'oxyde  $U_3O_8$ , les autres sont soit du type pyrochlore, soit du type pérovskite et leur formule suggère quelques remarques d'ordre structural.

## I. — INTRODUCTION

Certains éléments, difficiles à doser ou à séparer comme le niobium et le tantale, posent des problèmes aux chimistes et aux minéralogistes : en effet, les composés qu'ils sont susceptibles de former avec d'autres éléments, leur présence dans les minéraux, leurs propriétés cristallochimiques sont quelquefois mal connus.

L'emploi des rayons X comme instrument d'analyse chimique et cristallographique permet, dans certains cas, de faciliter l'étude de problèmes minéralogiques tributaires de dosages hasardeux. C'est pour cette raison que j'ai cherché à mettre au point par la spectrographie X d'émission quelques dosages quantitatifs particulièrement délicats par les autres méthodes : détermination du rapport des concentrations atomiques en uranium et en thorium, dosage du tungstène en traces et évaluation du niobium et du tantale simultanément présents dans un minéral.

Ce dernier dosage fut alors appliqué à deux problèmes minéralogiques — la présence du tantale dans les cassitérites et l'identification cristallographique des bétafites — dont l'étude conduisit à la synthèse de six composés nouveaux que forme le tantale avec l'étain, l'ura-

nium et le calcium. L'étude de leurs propriétés cristallographiques a été poussée aussi loin que le permettait le peu de quantité sous lequel ils apparaissaient : deux d'entre eux sont du type pyrochlore, un autre a une structure analogue à celle de l'oxyde  $U_3O_8$ , tandis que les trois derniers se rattachent à la famille des pérovskites.

## II. — MÉTHODES ET TECHNIQUES UTILISÉES

### I) ANALYSE CHIMIQUE : SPECTROGRAPHIE X PAR ÉMISSION A ENREGISTREMENT PHOTOGRAPHIQUE.

#### a) Généralités.

Les méthodes d'analyse chimique basées sur l'émission sont de deux ordres :

1) L'analyse par émission primaire : la substance en poudre est placée sur l'anticathode du tube où elle subit un bombardement électronique. Pour une tension convenable, le spectre X qui en résulte se compose d'un fond continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments qui composent la poudre et l'anticathode. Les raies d'émission, analysées par un cristal



puis focalisées, sont alors recueillies sur pellicule ou plaque photographique.

2) L'analyse par émission de fluorescence : la substance, placée en dehors du tube, est excitée par un rayonnement X primaire de fréquence supérieure à la fréquence désirée. Les raies focalisées sont recueillies par compteur G. M. car leur intensité est environ 1 000 fois moins grande que dans le premier cas.

Les récents développements de la technique dans le domaine des générateurs, les ensembles commerciaux tube-détecteur-enregistreur de grande sensibilité qui éliminent presque toutes les difficultés pratiques font que cette méthode est maintenant d'un usage courant dans l'industrie où elle est appliquée à certains cas de routine. Elle permet, de plus, l'examen de substances liquides et n'élève pas la température de l'échantillon (Birks, Brooks, Friedman, 1950; Dyroff, Skiba, 1954; Davis, Van Nordstrand, 1954).

La méthode par émission primaire qui a été utilisée au cours de ce travail est plus longue et délicate. Toutefois, elle a sur la fluorescence l'avantage de nécessiter moins de matière : quelques milligrammes sont disposés sur l'anticathode alors que les récipients que l'on place en dehors du tube contiennent généralement plusieurs grammes de produit à analyser.

#### b) Analyse qualitative.

Le spectrographe que nous avons employé est du type de celui conçu par M<sup>lle</sup> Cauchois (1932-33) ; le cristal est un mica muscovite dont on utilise la réflexion du deuxième ordre sur les plans (100).

Pratiquement, l'appareil n'est utilisable que pour déceler des longueurs d'onde comprises entre 500 et 2 800 uX. Au-dessus, il faudrait opérer dans le vide, car les rayons de 2 000 uX sont déjà absorbés par 26 cm d'air. Au-dessous de 500 uX, la tension critique nécessaire à l'excitation devient élevée, le fond continu intense et la sensibilité mauvaise. On peut donc obtenir les spectres K et L ou L seulement de tous les éléments qui suivent le titane (numéro atomique 22) dans la classification périodique, sauf quelques éléments qui se trouvent au centre : Cd, In, Sn, Sb, Te, I.

La dispersion de l'appareil pour une longueur d'onde de 1 500 uX est de 20 uX/mm et le doublet  $K\alpha_1 K\alpha_2$  du cuivre est séparé par 0,20 mm. Les mesures de distances effectuées au comparateur au 1/100 mm donnent pour  $\lambda$  une

précision de 1 uX, ce qui est suffisant pour l'analyse. Il a d'ailleurs été possible de constituer un fichier photographique composé de clichés des spectres K ou L de la plupart des éléments décelables. L'analyse qualitative d'une substance s'opère alors très facilement par simple superposition, chaque cliché contenant toujours la raie de référence de l'anticathode.

La sensibilité varie évidemment avec les éléments considérés et le mélange dans lequel ils entrent puisque le fond continu, l'absorption dans l'air et le mica varient avec les longueurs d'onde. La sensibilité absolue pour un élément pur, c'est-à-dire la plus petite quantité de cet élément décelable n'a pas été déterminée dans ce travail. Toutefois, M<sup>lle</sup> Cauchois (1942) a étudié le problème pour l'uranium. D'après elle, la limite de sensibilité pour la raie la plus intense du spectre :  $L\alpha_1$  est de  $10^{-9}$  g. Elle a remarqué aussi que, dans un mélange binaire, la sensibilité variait beaucoup selon le diluant (elle augmente si le poids atomique de ce dernier diminue) et qu'il y avait, d'autre part, intérêt à accroître la quantité absolue de l'élément recherché, c'est-à-dire à mettre sur l'anticathode le plus de produit possible de façon compatible avec le bon fonctionnement du tube.

#### c) Analyse quantitative.

Le principe de la méthode, les sources d'erreur et le mode opératoire pour le dosage d'un élément dans un minerai ont déjà été décrits antérieurement (Tournay, 1954), de même que l'application qui en fut faite dans trois cas où l'analyse chimique se révèle particulièrement difficile :

la détermination du rapport des concentrations atomiques de thorium et d'uranium dans les minéraux (Tournay, 1952),

le dosage du tungstène en traces (Tournay, 1954),

et le dosage du niobium et du tantale simultanément présents dans un minéral (Tournay, 1954).

Rappelons seulement pour ce dernier plusieurs fois utilisé dans les chapitres suivants, que la précision de l'analyse est de 5 à 10 % pour les faibles teneurs. Pour les teneurs d'oxyde  $Nb_2O_5$  ou  $Ta_2O_5$  supérieures à 10 % en poids, elle est de 1 à 5 %. Au-dessous de 0,5 % de  $Nb_2O_5$  ou de  $Ta_2O_5$ , l'évaluation n'est plus quantitative.

#### 2) SYNTHÈSES.

A l'exception de deux, les synthèses ont été effectuées au four à induction. Ce dernier, en



effet, est capable de produire une élévation de température supérieure à celle des moyens de chauffage courants, et ceci dans un temps très rapide.

Toutefois, le chauffage par induction de substances non conductrices posait un problème que nous avons résolu de la façon suivante :

Le corps à chauffer, minéral ou mélange de produits chimiques, est réduit en poudre et placé dans un tube de silice au centre de la bobine du four. Si l'on a affaire à un produit très réfractaire et que l'on désire une température supérieure à 1500°, on place sur la surface de la poudre une petite boule de platine d'un diamètre légèrement inférieur à celui du tube de silice disposé verticalement. On arrête le chauffage quand le platine arrive en bas du creuset après avoir, en fondant, traversé tout le produit à chauffer sans s'y être combiné.

Dans bien des cas, il n'est pas nécessaire d'aller jusqu'à la fusion du platine pour obtenir la fusion ou la cristallisation de la poudre à étudier. Il suffit alors de placer le platine au centre du creuset ; on le retrouve au milieu d'une cavité tapissée de cristaux.

L'inconvénient de ce moyen de chauffage est qu'il est difficile de contrôler la température atteinte : celle-ci n'est pas homogène et quand le platine est noyé dans la poudre, les mesures pyrométriques sont rendues impossibles.

L'avantage de la méthode est qu'elle ne nécessite qu'un ou deux grammes de matière et qu'elle permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1500° en quelques secondes.

Des deux synthèses restantes, l'une fut effectuée au four solaire de Montlouis et sera décrite plus loin ; l'autre dans un four Mecker ordinaire.

### III. — ACTION DE L'OXYDE D'ÉTAIN SUR L'OXYDE DE TANTALE EN LIAISON AVEC UNE ÉTUDE SUR LES CASSITÉRITES

#### 1) GÉNÉRALITÉS.

Une étude sur les cassitérites fut entreprise dans le but de mettre en évidence l'isomorphisme cassitérite-tapiolite suggéré par Goldschmidt pour expliquer la présence si fréquente du niobium et du tantale comme impuretés dans ces minéraux.

Ces deux éléments prennent en effet dans l'industrie une importance croissante et il arrive

que l'on cherche à les extraire des scories de cassitérites.

Rappelons tout d'abord quelques faits connus :

a) La **cassitérite**,  $\text{SnO}_2$ , seul minéral d'étain exploité se trouve principalement dans les pegmatites, en filon, où elle est associée à des minéraux comme l'apatite, la topaze, le wolfram etc. (Cornouailles). On la trouve aussi en réseau de veines imprégnant la granulite (Saxe et Bohême, Massif Central) et dans les alluvions stannifères provenant de la désagrégation de filons pegmatitiques (presqu'île de Malacca, îles de la Sonde).

Enfin, il y a les dépôts de cassitérites d'origine hydrothermale (étain de bois) qui se sont formés plus récemment et à des températures plus basses que dans les veines normales (Bolivie, Russie).

De quelque origine qu'elle soit, la cassitérite n'est jamais pure et est colorée du jaune au noir, avec toutes les couleurs intermédiaires. Cette coloration est due à trois impuretés principales : le fer, qui peut remplacer l'étain dans

le rapport  $\frac{\text{Fe}}{\text{Sn}} = \frac{1}{6}$ , le niobium et le tantale.

Elle contient aussi des traces de nombreux éléments dont les plus fréquents sont W, Mn, Ti, Zn, Zr, Ge, Ir, In, V.

De nombreuses analyses chimiques, optiques cristallographiques ont été faites sur des cristaux d'origine différente : Brovick et Gotman (1939) ont examiné dix-huit cassitérites de localités variées pour essayer de relier les caractères optiques cristallographiques et chimiques avec le type génétique ; tandis que Boldyreva (1939), sur seize échantillons ne trouvait aucun résultat qui permette de relier le gisement aux autres caractères distinctifs.

Avant d'aborder l'étude des relations des cassitérites avec le niobium et le tantale, il faut dire quelques mots de la géochimie de ces deux éléments.

#### b) Géochimie du niobium et du tantale.

Concentrés vers la fin de la cristallisation magmatique, ces deux éléments mobiles se rencontrent dans les granites, les syénites néphéliniques, les pegmatites et leurs minéraux.

Leur caractère est nettement « lithophile », c'est-à-dire, qu'enrichis dans la croûte silicatée, ils ont une forte attirance pour l'oxygène. On les trouvera donc comme cation dans leurs propres minéraux (dans lesquels ils peuvent se

remplacer étant donné leur parenté chimique, et leur rayon ionique voisin) et dans les minéraux des roches citées plus haut où ils apparaissent comme impurété et sont surtout véhiculés par Zr, Ti, W et Sn.

### c) L'isomorphisme cassitérite-tapiolite.

En fait, il n'a jamais été constaté. Cette hypothèse de Goldschmidt a été mise en doute par Quensel (1941) qui travailla sur l'« ainalite » cassitérite exceptionnelle contenant presque 9 % d'oxyde de tantale. Quensel montra qu'elle était en réalité un mélange mécanique de cassitérite (quadratique, type rutile), de tapiolite  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  (quadratique, type « trirutile », c'est-à-

ainalite naturelle qui contiendrait 10 % de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sous forme de tapiolite serait donc possible à condition toutefois que les résultats de ces expériences chimiques soient applicables aux minéraux.

L'origine du tantale dans les cassitérites pourrait donc bien être due au remplacement régulier de l'ion Sn par l'ensemble Fe-Ta. J'ai essayé de trouver une confirmation de cette possibilité par une étude cristallographique d'échantillons naturels, puis par voie synthétique : non pas en essayant de faire entrer l'ensemble Fe-Ta dans le réseau de  $\text{SnO}_2$  mais en chauffant uniquement des mélanges  $\text{SnO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  pour voir si le tantale peut, seul, entrer dans le réseau des cassitérites.

TABLEAU I.

### Caractères distinctifs du $\text{SnO}_2$ pur et de six échantillons de cassitérite.

	Origine	Couleur, aspect	$\text{Ta}_2\text{O}_5$ (%)	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Paramètres en Å
$\text{SnO}_2$ pur	Synthèse	blanc, transparent	—	—	—	$a = 4,725$ $c = 3,179$
C <sub>1</sub>	La Villeder (Morbihan)	marron foncé, opaque	<0,1 (raie visible)	<0,1	moyenne	$a = 4,724$ $c = 3,174$
C <sub>2</sub>	Zinwaald (Bohême)	noir opaque	entre 0,1 et 0,5	<0,1	assez faible	$a = 4,724$ $c = 3,176$
C <sub>3</sub>	Pia Ouac (Tonkin)	marron foncé	<0,1 (raie visible)	<0,1	faible	$a = 4,725$ $c = 3,176$
C <sub>4</sub>	Saint-Paul (Cornouailles)	aiguilles jaunes	<0,1 (raie visible)	<0,1	moyenne	$a = 4,725$ $c = 3,176$
C <sub>5</sub>	étain de bois (Bolivie)	acajou, veines concentriques marron	<0,1 (raie visible)	<0,1	moyenne	mal cristallisé
C <sub>6</sub>	Montebras (Creuse)	noir opaque	1 %	3 %	assez forte	$a = 4,724$ $c = 3,174$

dire avec un paramètre « c » qui est trois fois celui du rutile), et de colombite ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  orthorhombique).

Pourtant, au même moment, Miss Åmark (1941) signalait cet isomorphisme mais de façon synthétique : elle faisait d'intéressants essais de miscibilité d'un corps de type monorutile  $\text{SnO}_2$  et trirutile (pour des raisons expérimentales, elle ne prit pas  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  mais  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ ). Elle constatait, après chauffage, que la phase trirutile pouvait se dissoudre dans la phase monorutile jusque 25 mol %. L'inverse, dissolution de la phase monorutile dans la phase trirutile, n'était pas possible. L'existence d'une

### 2) ÉTUDE COMPARATIVE DE QUELQUES CASSITÉRITES NATURELLES.

#### a) Détermination précise des paramètres de $\text{SnO}_2$ .

Afin de pouvoir tirer des déductions valables des caractères cristallographiques de six échantillons examinés, j'ai été amenée à déterminer avec précision ceux de l'oxyde d'étain pur.

Il a été obtenu de la façon suivante : après chauffage au rouge pendant trois heures de  $\text{SnO}_2$  amorphe chimique pur dans un creuset de porcelaine, on observe, après refroidissement



lent, la formation par sublimation sur le couverte, d'aiguilles microscopiques de  $\text{SnO}_2$ . Un cliché en retour sur une chambre Seeman-Bohlin donne pour paramètres

$$a = 4,725 \text{ \AA} \pm 1$$

$$c = 3,179 \text{ \AA} \pm 1$$

### b) Étude des échantillons naturels.

Cette étude a porté sur deux points :

1) Une étude cristallographique analogue à celle qui vient d'être décrite pour  $\text{SnO}_2$  synthétique : même chambre, même temps de pose, même grosseur de grains ;

2) une étude spectrographique destinée à doser les trois impuretés principales Fe, Nb, Ta. Elle a été effectuée par spectrographie X. Le dosage du fer est seulement semi-quantitatif (en comparant l'intensité du doublet  $\text{FeK}\alpha_1, \text{K}\alpha_2$  d'un échantillon à l'autre). Pour le niobium et le tantale rappelons qu'au-dessous de 0,5 % en poids de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ou de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , on ne peut donner qu'un indication.

Le tableau ci-contre (Tableau I) résume les caractères recueillis pour les six minéraux examinés et le  $\text{SnO}_2$  synthétique : origine, couleur, teneurs en Fe, Nb, Ta, paramètres.

### c) Conclusion.

Plusieurs remarques sont à tirer de cette comparaison.

1) Les teneurs en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  sont très faibles : sauf pour la cassitérite de Montebras dont la teneur  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  atteint 4 %, ces minéraux en contiennent généralement moins de 1 %. Un cliché de cristal tournant, avec une pose très longue n'a montré aucune strate supplémentaire qui aurait indiqué un arrangement périodique des impuretés.

2) Il ne semble pas que la teneur en fer soit proportionnelle à la teneur niobium + tantale.

3) Les paramètres ne varient pratiquement pas : les écarts ne sont que de 1/1 000 Å sur  $a$ , 5/1 000 sur  $c$ , ce qui est négligeable. Cette faible variation, qui englobe peut-être seulement les erreurs expérimentales, ne peut pas être reliée à la quantité d'impuretés.

Ces résultats ne confirment ni n'infirmement l'hypothèse d'un isomorphisme cassitérite-tapiolite. On pouvait alors se demander si, dans l'édifice  $\text{SnO}_2$  l'ion  $\text{Ta}^{5+}$  ne pouvait pas simplement remplacer l'ion  $\text{Sn}^{4+}$ , 4  $\text{Ta}^{5+}$  remplaçant 5  $\text{Sn}^{4+}$ .

Si ce remplacement est possible, est-il ordonné, est-il limité ? C'est pour répondre à ces questions que les synthèses suivantes furent effectuées.

### 3) ESSAIS DE SYNTHÈSE.

Daubré (1849) a le premier opéré la synthèse de  $\text{SnO}_2$  cristallisé en faisant passer dans un tube de porcelaine chauffé au rouge un courant de tétrachlorure d'étain et de vapeur d'eau.

De nombreux autres procédés ont été proposés depuis : fusion de l'oxyde amorphe avec du borax, du carbonate ou du tungstate de sodium, décomposition au rouge du fluorure stannique par l'eau, etc. Toutefois, ces procédés ne permettent pas l'introduction facile de tantale dans le réseau et donnent généralement des cristaux microscopiques. Les synthèses suivantes ont été faites uniquement en chauffant de l'oxyde stannique amorphe (on un mélange  $\text{SnO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ ) sans aucun additif.

#### a) Emploi du four à induction.

1) Avec du  $\text{SnO}_2$  pur, quels que soient le temps de chauffage et la température, les cristaux obtenus sont très petits.

2) Avec un mélange  $\text{SnO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ , on obtient deux produits dans la partie de la poudre transformée :

$\alpha$ ) des cristaux de  $\text{SnO}_2$  pur : ce sont des aiguilles aplaties, incolores et transparentes pouvant atteindre 1/2 cm de long, 1 mm de large et quelques  $\mu$  d'épaisseur. Au microscope polarisant elles ont une extinction droite et un cliché de cristal tournant indique que la direction d'allongement est [110]. Les deux faces parallèles qui constituent les cristaux sont donc des faces (110) allongées suivant la direction horizontale.

$\beta$ ) Des cristaux de cassitérite tantalifère :

Les aiguilles transparentes poussent au milieu d'une cavité tapissée de microscopiques cristaux bleus. Ils étaient trop petits pour pouvoir en faire un cliché de cristal tournant, mais un cliché de poudre redonna des paramètres identiques à ceux de  $\text{SnO}_2$  pur, et un examen spectrographique confirma que la coloration bleue était due au tantale.

Ces expériences ont été faites en réalisant successivement les mélanges  $\text{SnO}_2 + 5 \text{ \% } \text{Ta}_2\text{O}_5$  puis 10, 20, 50 et 75 % de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Les produits obtenus sont toujours les mêmes, mais au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en



tantale, les cristaux bleus sont de plus en plus nombreux et foncés et les aiguilles blanches de cassitérite pure sont plus rares.

3) Si on remplace le platine par de l'étain métallique, que la poudre à chauffer soit constituée par  $Ta_2O_5$  ou des mélanges  $SnO_2 + Ta_2O_5$ , on obtient les mêmes produits cristallisés. Toutefois, au milieu de la poudre non transformée, on trouve des parties jaunes transparentes d'allure vitreuse. Ce nouveau produit disséminé en particules très petites a pu être isolé : il est isotrope en lumière polarisée et son cliché de poudre révèle un corps cubique à faces centrées de paramètre  $a = 10,47 \pm 0,005 \text{ \AA}$ . Ce diagramme similaire à celui du pyrochlore (Tableau II) montre que le groupe de symétrie est  $Fd3m$ , comme la koppite  $(Nb,Fe)_2(Ca, Ce, Na, K)_2O_7$  avec  $Z = 8$  et comme les oxydes doubles synthétiques déjà connus :

$Pb_2Sb_2O_7$ . . . . .	$a = 10,40 \text{ \AA}$
$Ca_2Ta_2O_7$ . . . . .	10,37
$Cd_2Ta_2O_7$ . . . . .	10,38

Malheureusement, vu la rareté du produit, il n'a été possible de vérifier ni la densité, ni la formule chimique.

TABLEAU II.

**Comparaison des diagrammes de poudre obtenus avec le pyrochlore et le corps de synthèse à tantale et étain.**

Pyrochlore (Gaertner 1930) $a = 10,376 \text{ \AA}$	Indices	Corps de synthèse $a = 10,47 \text{ \AA}$
$d (\text{\AA}) = 6,2$ ai	111	$d \text{ \AA} = 6,04$ f
3,14 f	311	
3,01 ti	222	3,03 i
2,60 ai	400	2,604 ai
2,00 f	333	
1,84 i	440	1,852 ai
1,76 f	531	
1,59 tf	533	
1,57 i	622	1,581 ai
1,50 f	444	1,511 f
1,46 tf	551	1,468 tf
1,35 tf	731	1,360 tf
1,30 f	800	1,309 tf
1,19 ai	662	1,205 f
1,16 ai	840	1,173 f

Si on suppose, pour ce corps de synthèse, la formule  $Sn_2Ta_2O_7$  la position des atomes dans le groupe  $Fd3m$  serait

16Ta	1/8	1/8	1/8
16Sn	5/8	5/8	5/8
8O <sub>I</sub>	1/2	1/2	1/2
48O <sub>II</sub>	$x$	0	0

En prenant  $x = 0,20$  (pour les autres oxydes doubles,  $x$  varie entre 0,19 et 0,21) les intensités calculées pour les 28 premières réflexions s'accordent avec les intensités observées sur le cliché, ce qui prouve que la formule  $Sn_2Ta_2O_7$  est vraisemblable.

**b) Emploi du four solaire de Montlouis.**

Dans l'espoir d'obtenir des cristaux de cassitérite tantalifère plus gros et mieux formés, deux fusions furent effectuées au four solaire de Montlouis : l'une de  $SnO_2$  pur, l'autre du mélange  $SnO_2 + 10 \%$   $Ta_2O_5$ . Les cristaux recueillis ont des analogies avec ceux obtenus au four à induction, mais ils sont effectivement beaucoup plus gros.

**α) Conditions expérimentales :**

La poudre à cristalliser était soumise au rayonnement solaire sous atmosphère normale. Située dans un creuset de silice, le foyer au-dessous de la surface pour éviter la sublimation qui donne d'épaisses fumées blanches, la poudre se creuse d'une cavité sur les bords de laquelle poussent de beaux cristaux.

**β) Résultats :**

1) Avec de l'oxyde d'étain pur, au bout d'une demi-heure de traitement, les cristaux, comme dans la synthèse faite au four à induction, sont microscopiques et sans forme visible.

2) Avec le mélange  $SnO_2 + 10 \%$   $Ta_2O_5$ , de gros cristaux transparents souvent pennés et ramifiés, constituent de beaux échantillons de cassitérite pure. D'autres en forme de prisme sont transparents à la base, puis deviennent bleutés et se terminent par une pyramide bleu foncé composée de plusieurs cristaux. Ces cristaux bleus ont été triés. Le spectrographe a montré qu'ils renfermaient le tantale, et un cliché de poudre donne un spectre de cassitérite normal, sans changement apparent de paramètre. De plus, un cristal unique en forme d'octaèdre a donné un cliché de cristal tournant exactement superposable à celui obtenu avec l'aiguille de cassitérite pure.

Les cristaux bleus parmi les plus foncés, ont été séparés. Leur couleur presque noire laisse supposer qu'ils représentent la cassitérite la plus tantalifère. Leur analyse spectrographique a

donné 4 %  $\pm$  0,4 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inclus dans le réseau de SnO<sub>2</sub>, quantité identique au maximum de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trouvée dans les cristaux naturels et qui correspond statistiquement à 2,5 atomes de Ta pour 100 atomes de Sn.

TABLEAU III.

**Comparaison des diagrammes de poudre obtenus avec la pérovskite CaSnO<sub>3</sub> et le corps de synthèse à calcium et étain.**

CaSnO <sub>3</sub> $a = 3,89 \text{ \AA}$	Indices	Corps de synthèse $a = 3,800 \text{ \AA}$
$d (\text{\AA}) = 3,9$	f 100	$d (\text{\AA}) = 3,84$ i
2,76	i 110	2,707 i
2,25	f 111	2,221 f
1,95	ai 200	1,924 >f
1,746	tf 210	1,724 ai
1,594	f 211	1,574 ai
1,381	tf 220	1,364 >f
1,302	tf 300	1,287 >f
1,235	f 310	1,224 >f
1,177	tf 311	1,166 f
1,127	tf 222	1,117 f
—	320	1,074 f
1,0437	f 321	1,035 ai
0,976	tf 400	0,969 tf
—	322	0,940 ai
0,920	f 330	0,915 ai
0,896	tf 331	0,890 f
0,873	f 420	0,868 ai
—	421	0,846 ai
0,832	f 332	0,8275 ai
0,797	f 422	0,792 i
—	500	0,776 i

3) Le socle des efflorescences composant les cristaux est constitué par un bloc de matière fondue et frittée noire avec des traces jaunes. Les parties noires sont un mélange de cassitérite pure et tantalifère. Quant à la poudre jaune, quoique en très faible quantité, elle a été identifiée comme étant un nouvel oxyde double de tantale et d'étain.

En effet, ce composé microcristallin, presque entièrement isotrope en lumière polarisée, donne un diagramme de poudre dont les raies s'interprètent complètement, en faisant abstraction de deux raies très faibles, en le rapportant au système cubique simple.

Sa maille  $a = 3,880 \pm 0,004 \text{ \AA}$  le classe dans les isotypes pseudo-cubiques de la pérovskite CaTiO<sub>3</sub>.

On trouvera dans le tableau III la comparaison entre le cliché de ce corps de synthèse et

celui du composé CaSnO<sub>3</sub> de structure pérovskite cubique idéale et de maille voisine.

Malheureusement, comme pour le corps de synthèse précédemment obtenu, le manque de matière première a empêché la vérification de la composition chimique et de la densité. La formule SnTaO<sub>3</sub>, qui vient à l'esprit par analogie avec la formule des pérovskites, présente deux inconvénients : elle oblige à supposer une réduction de la valence du tantale qui prendrait alors la valeur 4<sup>+</sup> ; de plus, en supposant cette formule et en plaçant les atomes dans les positions suivantes du groupe Pm3m correspondant aux pérovskites :

1Sn ... o o o

1Ta ... 1/2 1/2 1/2

3O .... o 1/2 1/2 ; 1/2 o 1/2 ; 1/2 1/2 o

les intensités calculées sont trop faibles pour tous les plans tels que  $(h + k + l) = 2n + 1$ , plans où la contribution des deux atomes lourds se retranche. Nous verrons plus loin qu'il est possible de supposer, pour cet oxyde double de tantale et d'étain de structure pérovskite, une formule plus satisfaisante.

#### 4) CONCLUSION.

L'isomorphisme cassitérite-tapiolite ne semble pas être la cause de la présence du tantale (et du niobium) dans les cassitérites.

Il est beaucoup plus probable que 4 Ta<sup>5+</sup> remplacent 5 Sn<sup>4+</sup>. Il faut remarquer aussi que la direction d'allongement suivant [110] dans les cristaux synthétiques est tout à fait logique parce qu'elle correspond à des chaînes Sn — O — O — Sn très serrées. Or, aussi bien dans les cristaux de cassitérite tantalifère synthétique que dans les cristaux naturels le faciès change : il n'a jamais la forme allongée d'aiguilles, mais on trouve fréquemment des octaèdres et ceci peut prouver que l'arrangement des atomes est perturbé. Il a été toutefois impossible de mettre en évidence la variation très faible de densité ou de conductibilité électrique que ce changement doit occasionner.

Enfin, nous avons vérifié, après beaucoup d'auteurs, que toutes les cassitérites à niobium et tantale contenaient du fer.

Vu la similitude des rayons ioniques (Sn<sup>4+</sup> = 0,74, Ta<sup>5+</sup> = 0,68 ; Nb<sup>5+</sup> = 0,69 ; Fe<sup>3+</sup> = 0,67 Å), il est probable que la manière pour le fer d'entrer dans le réseau est la même que pour le tantale et le niobium, mais la présence de ces trois éléments ne doit pas être obligatoirement liée.



#### IV. — ACTION DE L'OXYDE D'URANIUM SUR L'OXYDE DE TANTALE ET LE PROBLÈME DE LA RECRISTALLISATION DES BÉTAFITES

##### 1) GÉNÉRALITÉS.

La bétafite, minéral métamicté de Madagascar, de symétrie apparente cubique, a été décrite par A. Lacroix (1923).

C'est un niobotantalate à forte teneur en titane et uranium que l'on trouve essentiellement dans les pegmatites granitiques potassiques.

Généralement implanté de mica, entouré de microcline kaolinisé et de mica chloritisé, il est associé à d'autres niobotantalates : fergusonite, samarskite, euxénite, et aussi au malacon, au zircon, à l'orthite, etc...

Les faces les plus fréquentes et souvent associées sont les faces  $a'$  (111) et  $b'$  (110). Lacroix a aussi décrit deux variétés de bétafite qu'il appelle « blomstrandite » et « samirésite », la première étant plus riche en tantale, la seconde ayant une teneur notable de plomb, avec moins de titane.

Le tableau IV donne, à titre indicatif, le résultat de quelques analyses chimiques.

TABLEAU IV.

##### Analyses de quelques bétafites.

- 1) de Shindranka (Chernik)
- 2) de Ambolotara (Pisani)
- 3) de Ambalahazo

	1	2	3
CaO .....	3,93	3,45	3,12
MnO .....	0,15	—	—
PbO .....	0,10	traces	traces
MgO .....	0,13	0,40	traces
FeO .....	1,20	—	—
(Y, Er) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	3,11	0,90	—
(Ce, La) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	1,61	0,60	1,00
UO <sub>3</sub> .....	26,37	26,60	27,15
SnO <sub>2</sub> .....	0,37	0,30	0,37
ThO <sub>2</sub> .....	1,30	1,30	1,12
SiO <sub>2</sub> .....	0,59	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,24	2,10	1,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2,25	2,87	0,50
TiO <sub>2</sub> .....	16,51	18,30	16,20
Cb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	37,36	34,80	34,80
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	1,46	traces	1,00
H <sub>2</sub> O .....	2,47	7,60	12,50

##### 2) EXAMEN DE QUATRE ÉCHANTILLONS NATURELS.

Quatre bétafites de Madagascar furent tout d'abord examinées par spectrographie X, puis par la méthode Debye-Scherrer avant et après chauffage. Toutes quatre ont des formes extérieures cubiques. Intérieurement elles comprennent des parties brillantes vitreuses colorées irrégulièrement en vert, marron ou jaune qui correspondent au minéral non altéré et sont sillonnées de veines opaques. Extérieurement, elles sont entièrement opaques et semblent recouvertes d'une poudre beige rosée.

##### a) Examen spectrographique.

Une analyse qualitative fut effectuée sur chacun des quatre échantillons, sur les parties vitreuses intérieures et opaques extérieures. Elle montra une grande similitude d'un échantillon à l'autre, et révéla la présence de nombreux éléments : Nb, Ta, U, Fe, Ti, traces de Th, Pb, Mn et quelquefois terres rares. On distingue très nettement pour les quatre minéraux que les éléments lourds sont concentrés dans la partie vitreuse du centre, sauf sur le fer dont la présence pourrait être, au moins en partie, liée à l'altération du minéral.

La méthode de dosage quantitatif du Nb et du Ta fut appliquée à ces quatre bétafites et donna les résultats suivants :

	1	2	3	4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % .....	3,47	5,28	2,68	2,27
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % .....	34,1	28	41,9	34,2

##### b) Examen radiographique par cliché de poudre Debye-Scherrer.

α) Les parties extérieures de ces minéraux donnent des clichés de kaolinite avec des raies d'anatase. Quand elles étaient implantées de micas, on observait pour ceux-ci des raies de chlorite.

β) Les parties intérieures vitreuses qui représentent le minéral frais et auxquelles nous nous sommes plus particulièrement intéressés ne donnent en général aucun spectre de rayons X. Quelquefois, certaines raies très faibles d'anatase apparaissent. On peut d'ailleurs les accentuer considérablement en laissant la poudre séjourner dans l'eau à 100° pendant quelques jours en tube scellé. L'anatase observée dans ces clichés de bétafites non chauffées est donc le

résultat de l'action de l'eau sur le titane contenu dans le réseau détruit du minéral. M. Orcel a déjà étudié ce problème (Orcel, Fauquier, 1957).

Il a montré d'autre part (Orcel, Fauquier, Foex, 1955; Orcel, 1956) qu'en chauffant les parties vitreuses de bétafite réduites en poudre il apparaissait dans la courbe d'analyse thermique un crochet exothermique à 680° qui correspondait à la recristallisation du minéral. De même que Matchaski (1932) et Takubo (1951), il a étudié les diagrammes de recristallisation, mais les raies obtenues ne pouvaient pas s'interpréter dans le système cubique. Elles représentaient, d'après les auteurs précédemment cités, un mélange de plusieurs espèces, l'une d'elles étant le rutile. On savait de plus qu'en allant, ou non jusqu'à la fusion de la bétafite, on obtenait, à partir de 700°, le même diagramme de poudre.

Ces expériences furent refaites en chauffant le minéral au four à induction et confirmèrent les résultats précédents : les diagrammes obtenus varient peu d'une bétafite à l'autre, restent identiques si l'on dépasse sensiblement la température de cristallisation et sont tout fait comparables à ceux décrits précédemment.

### 3) SYNTHÈSES AU FOUR A INDUCTION.

Dans le but d'élucider ces clichés, des mélanges d'oxydes des deux éléments principaux constituant les bétafites, uranium et tantale, furent chauffés au four à induction. (Dans tout ce qui suit, on admettra que, puisque cristallographiquement et chimiquement le niobium et le tantale jouent le même rôle, les synthèses uranium-tantale sont équivalentes aux synthèses uranium-niobium-tantale.)

#### a) Mélanges contenant un excès d'oxyde d'uranium.

Avec un mélange tel que  $3\text{UO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ , on obtient à la température de fusion du platine (la poudre est donc aux environs de 1700°), des cristaux noirs, brillants, très ramifiés. Ces cristaux, qui peuvent se présenter en plaquettes atteignant 1 mm<sup>2</sup> de surface, ne contiennent pas de tantale. Leur cliché de poudre est celui de  $\text{U}_3\text{O}_8$  déjà décrit par Baenziger (1948) et des clichés de Weissenberg permirent de confirmer les résultats déjà établis par cet auteur sur les clichés de Debye (on n'avait pas obtenu jusqu'à présent de cristaux de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de taille utilisable).

La maille orthorhombique pseudo-hexagonale a pour paramètres  $a = 6,70 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,94 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,14 \text{ \AA}$  et renferme  $2(\text{U}_3\text{O}_8)$ .

Le groupe de symétrie est  $\text{Amm}2$ , et les positions des atomes d'uranium sont les suivantes :

$$2\text{U}_I \quad 000; \quad 1/2 \quad 1/2 \quad 0$$

$$4\text{U}_{II} \quad x \ y \ 0; \quad x - y \ 0; \quad x + \frac{1}{2}, \ y + \frac{1}{2}, \ 0;$$

$$x + \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} - y, \ 0;$$

avec  $x = 0,04$  et  $y = 0,326$  comme l'a montré Baenziger.

Il s'est donc passé pour  $\text{U}_3\text{O}_8$  le même phénomène que pour  $\text{SnO}_2$  : le chauffage en présence d'une impureté :  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a favorisé la croissance de cristaux difficiles à obtenir en chauffant le produit pur.

#### b) Mélanges équimoléculaires.

En chauffant le mélange équimoléculaire  $\text{UO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ , on obtient aux environs de 1200° une masse cristallisée jaune recouverte d'une poudre blanche.

α) Cette dernière, très rare, est difficile à isoler. Il fut néanmoins possible d'en recueillir suffisamment pour obtenir un cliché de poudre : c'est encore le même que celui de pyrochlore obtenu avec l'étain et le tantale (de formule supposée  $\text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ), mais son paramètre est un peu plus petit : ce réseau cubique à faces centrées a pour arête  $a = 10,37 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , et les raies caractéristiques correspondent aux équidistances données dans le tableau V.

En comparant avec le tableau II, on voit qu'il y a une très grande similitude en position et en intensité, entre ce diagramme et celui du pyrochlore. Il est toutefois difficile d'attribuer à ce composé, sans autre vérification, la formule  $\text{U}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ , qui ne satisfait pas à l'équilibre électrique de l'ensemble de l'édifice cristallin puisqu'on ne connaît pas de composés où l'uranium soit bivalent. On peut aussi supposer que l'uranium restant tétravalent, on a la formule  $\text{UTa}_2\text{O}_7$ , avec la structure d'un pyrochlore et les lacunes d'un atome sur deux d'uranium.

Pour avoir une certitude, il faudrait pouvoir recueillir plus de produit pour faire une mesure de densité ou une analyse chimique.

β) La masse cristallisée jaune obtenue aussi avec le mélange équimoléculaire  $\text{UO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  donne le cliché de poudre d'un corps hexagonal,

et les raies se placent dans des positions très voisines de celles de l'oxyde  $U_3O_8$  (tableau VI).

Les paramètres déduits de ce cliché sont  $a = 6,41 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,95 \pm 0,05 \text{ \AA}$  et les indices des raies ne présentent pas d'extinction systématique.

TABLEAU V.

**Diagramme de poudre  
obtenu avec le corps de synthèse  
à uranium et à tantale.**

Distances en $\text{\AA}$	Indices	$i$ obs.
5,98	111	af
3,11	311	f
2,97	222	ti
2,59	400	ai
1,99	333	f
1,83	440	i
1,75	531	f
1,56	622	i
1,50	444	f
1,448	551	tf
1,35	731	f
1,29	800	f
1,19	662	ai
1,159	840	ai
1,06	844	ai
1,04	933	tf
0,998	10.22	i
0,919	880	f
0,907	11.31	tf
0,876	10.62	i
0,866	12.00	ai
0,834	11.53	tf
0,821	12.40	ai
0,792	10.66	ai
0,782	12.44	ai
0,776	13.31	tf

Étant donné l'analogie de ce diagramme avec celui de  $U_3O_8$  (en notation orthorhombique les paramètres seraient  $a = 6,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,10 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,95 \text{ \AA}$ ), on pouvait penser que ce composé répondait à la formule  $(U, Ta)_3O_8$ . Le dosage du rapport des concentrations des atomes de tantale aux atomes d'uranium effectué au spectrographe à rayons X a donné  $\frac{[Ta]}{[U]} = 1,9$ . D'autre par, la densité théorique calculée pour  $UTa_2O_8$  :  $8,60 \text{ g/cm}^3$  est assez proche de la densité mesurée par la méthode hydrostatique :  $8,3 \text{ g/cm}^3$ . Il est donc prouvé que ce composé répond à la formule  $UTa_2O_8$ .

Dans la maille hexagonale  $a = 6,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,95 \text{ \AA}$  qui contient  $1(UTa_2O_8)$ , l'atome

d'uranium doit occuper la place de  $U_I$  de  $U_3O_8$ , et les atomes de tantale remplacent les  $U_{II}$ . Ceci donne les positions :

$$\begin{aligned} 1U_I & \dots\dots 000 \\ 2Ta & \dots\dots 2/3 \ 1/3 \ 0; \ 1/3 \ 2/3 \ 0. \end{aligned}$$

Dans cette structure, comme dans celle de  $U_3O_8$ , la contribution des atomes d'oxygène est très faible vis-à-vis de celle des atomes d'uranium (toujours maximum) et de tantale. Toutefois, pour des raisons d'encombrement, il est probable qu'ils se placent dans les positions suivantes du groupe  $P \ 3 \ 1 \ m$  :

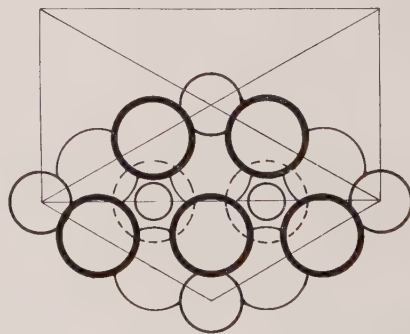
$$\begin{aligned} 2O_I & \dots 1/3 \ 2/3 \ 1/2; \ 2/3 \ 1/3 \ 1/2 \\ 6O_{II} & \dots 1/3 \ 0z; \ 0 \ 1/3 \ z; \ -1/3 \ -1/3 \ z; \\ & \quad -1/3 \ 0 - z; \ 0 \ -1/3 \ -z; \ 1/3 \\ & \quad 1/3 - z \text{ avec } z = 0,17. \end{aligned}$$

Ces positions correspondent d'ailleurs à celles qu'avait trouvées Zachariasen pour les oxygènes de l'oxyde  $UO_3$  hexagonal qui a un oxygène de plus à  $001/2$ .

En utilisant ce schéma pour notre oxyde  $UTa_2O_8$ , on voit que les atomes d'uranium et les atomes de tantale sont entourés chacun par six atomes d'oxygène  $O_{II}$ , et la distance  $U - O_{II} = Ta - O_{II} = 2,24 \text{ \AA}$ . Il y a de plus, des chaînes  $Ta - O_I - Ta$  parallèles à l'axe  $c$ , telles que

$$Ta - O_I = c/2 = 1,97 \text{ \AA} \text{ (fig. 1).}$$

Le calcul des facteurs de structure conduit à des intensités qui s'accordent bien avec les intensités observées.

FIG. 1. —  $UTa_2O_8$ . Projection sur le plan (001).

$$\begin{aligned} \bigcirc & = U \quad 1U : 000 \\ \bigcirc & = Ta \quad 2Ta : 1/3 \ 2/3 \ 0; \ 2/3 \ 1/3 \ 0 \\ \bigcirc & = O \quad \begin{cases} 2O_I : 1/3 \ 2/3 \ 1/2; \ 2/3 \ 1/3 \ 1/2. \\ 6O_{II} : \begin{cases} 1/3 \ 0z; \ 0 \ 1/3 \ z; \ 1/3 \ 1/3 \ z. \\ 1/3 \ 0z; \ 0 \ 1/3 \ z; \ 1/3 \ 1/3 \ z. \end{cases} \end{cases} \end{aligned}$$



TABLEAU VI.

Liste des raies  
du composé  $UTa_2O_8$  hexagonal :  
 $a = 6,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,95 \text{ \AA}$ .

$d \text{ (\AA)}$	Indices	1 obs.
3,94	001	ai
3,20	110	ti
2,49	111	i
1,978	002	ai
1,855	300	ai
1,676	301	i
1,607	220	ai
1,487	221	ai
1,351	302	af
1,315	401	tf
1,244	222	af
1,218	113	ai
1,159	411	ai
1,07	330	af
1,034	412	ai
0,985	004	tf
0,964	403	tf
0,941	332	ai
0,925	600	tf
0,902	601	af
0,891	512	ai
0,868	521	ai
0,839	602	ai
0,828	611	f
0,810	404	ai
0,800	440	tf
0,784	105	ai

$\gamma$ ) Signalons enfin qu'au cours d'une des synthèses faites avec le mélange  $UO_2 + Ta_2O_5$ , apparemment des aiguilles plates, transparentes, exactement semblables à celles de cassitérite synthétique décrites précédemment.

Leur cliché de poudre est presque identique, en positions et en intensités à celui de  $SnO_2$  : c'est celui d'un corps quadratique de paramètres  $a = 4,728 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,176 \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

Il est fort probable que ces aiguilles correspondaient à la formation d'oxyde  $TaO_2$ . Elles étaient instables (conservées dans un tube en vue d'une analyse chimique, elles ont disparu) et il a été impossible d'en obtenir à nouveau. Cette synthèse ne présente donc pas d'intérêt. Toutefois, la similitude  $TaO_2 - SnO_2$  est tout à fait logique, plus que l'aspect « poudre grise » sous lequel l'oxyde  $TaO_2$  avait été autrefois décrit (Von Polton, 1905). Il n'avait pas été isolé à nouveau depuis, et le seul fait à en déduire est la similitude de taille des rayons ioniques des ions  $Sn^{4+}$  et  $Ta^{4+}$ .

#### 4) INTERPRÉTATION DES DIAGRAMMES DE RECRISTALLISATION DES BÉTAFITES.

C'est grâce à la synthèse du composé  $UTa_2O_8$  que nous avons pu élucider complètement les clichés de recristallisation des bétafites. On s'aperçoit en effet que, mis à part de légers décalages de raies, on se trouve généralement en présence des trois mêmes composés dont les proportions relatives sont d'ailleurs variables :

$\alpha$ ) l'un est cubique à faces centrées et du type pyrochlore  $A_2B_2O_7$  que nous avons déjà décrit. Son paramètre «  $a$  » est inférieur à celui du minéral, généralement voisin de  $10,35 \text{ \AA}$  et peut atteindre  $10,29$  ou  $10,30 \text{ \AA}$ . Cette diminution peut s'expliquer par le remplacement d'une partie des ions  $Nb^{5+}$  et  $Ta^{5+}$  ( $0,68 - 0,69 \text{ \AA}$ ) par le titane ( $Ti^{4+} = 0,64 \text{ \AA}$ ), le défaut de valence ainsi introduit étant d'autre part compensé par le remplacement de  $Ca^{2+}$  par  $U^{4+}$  de rayons ioniques voisins.

$\beta$ ) Le second est un corps quadratique du type rutile dont les paramètres sont généralement un peu plus grands que ceux de  $TiO_2$  :  $a = 4,58 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,95 \text{ \AA}$ . Dans un des quatre échantillons observés, ils ont varié, par augmentation du temps de chauffage de  $a = 4,60 \text{ \AA}$ ,  $c = 2,97 \text{ \AA}$ , à  $a = 4,63 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,01 \text{ \AA}$  et sont alors égaux à ceux de la struvérite :  $(Fe, Ta, Ti)O_2$ .

Ici aussi, les variations de paramètres s'expliquent par des remplacements isomorphiques.

Les raies de ces deux composés : pyrochlore et rutile avaient déjà été observées par Matchaski et Takubo qui avaient remarqué que les autres raies du cliché n'étaient pas interprétables.

$\gamma$ ) Les raies inexpliquées restantes coïncident tout à fait avec celles du composé  $UTa_2O_8$  obtenu par synthèse.

Ce troisième corps peut avoir, soit exactement les mêmes paramètres que  $UTa_2O_8$  :  $a = 6,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,95 \text{ \AA}$ , soit un paramètre «  $a$  » sensiblement plus petit, la variation pouvant aller jusque  $6,30 \text{ \AA}$ . Il est probable que l'on se trouve alors en présence d'un composé complexe tel que  $(U, Ca)(Ta, Nb, Ti)_2O_8$ .

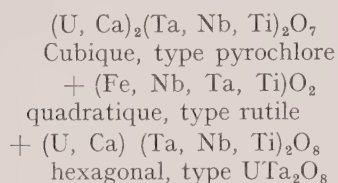
Le tableau VII donne l'exemple de dépouillement de la bétafite de Befanamo et l'explication de chaque raie.

Il faut noter que la présence du corps quadratique de type rutile n'est pas toujours facile à déceler dans ces diagrammes, car il se trouve que les raies intenses de  $TiO_2$  et de  $UTa_2O_8$  coïncident.

Enfin, nous avons essayé de chauffer une béta-

fite longtemps et fortement ; une demi-heure à 1700°. On observe alors sur le cliché que le composé  $UTa_2O_8$  se dissocie en libérant l'oxyde  $UO_2$ . On obtient alors sur le diagramme un mélange de pyrochlore (avec  $a = 10,30 \text{ \AA}$ ), de struvérite et de  $UO_2$  (tableau VIII).

En résumé, en ne tenant compte que des éléments principaux, le cliché de recristallisation des bétafites peut se mettre sous la forme :



la plupart des éléments pouvant « migrer » d'un composé à l'autre suivant le minéral et les conditions de cristallisation.

Cette mobilité des ions en présence rend impossible toute tentative pour équilibrer les réactions.

TABLEAU VII.

- 1) Bétafite après chauffage à 900°.
- 2) Pyrochlore (avec  $a = 10,30 \text{ \AA}$ ).
- 3)  $UTa_2O_8$  ( $a = 6,41 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,95 \text{ \AA}$ ).
- 4) Rutile.

1	2	3	4
3,94 ai		3,94 ai	
3,26 i			3,24 ti
3,20 i		3,20 ti	
2,97 i	2,97 ti		
2,57 tf	2,57 ai		
2,50 i		2,49 i	2,49 ai
2,30 tf			2,29 f
2,19 f			2,19 af
2,003 f		1,98 ai	
1,849 f		1,85 ai	
1,816 i	1,82 i		
1,702 ai (large)		1,68 ai	1,69 ti
1,635 tf			1,62 ai
1,607 tf		1,607 ai	
1,55 ai	1,55 i		
1,487 f	1,487 f	1,487 f	1,485 f
1,463 tf			1,45 f
1,364 ai		1,351 af	1,355 ai
1,184 f	1,182 ai		
1,151 ai	1,150 ai		
1,053 f	1,05 ai		
0,995 ai	0,992 i		
0,872 ai	0,872 i		
0,860 ai	0,858 i		

TABLEAU VIII.

Diagramme donné par ce même minéral après chauffage à 1700°.

- 1) Bétafite.
- 2) Pyrochlore ( $a = 10,30 \text{ \AA}$ ).
- 3)  $UO_2$ .
- 4) Struvérite.

1	2	3	4
3,294 i			3,27 i
3,131 i		3,126 ti	
2,971 i	2,97 ti		
2,707 ai		2,707 ai	
2,57 f	2,57 ai		
2,529 i			2,50 i
2,325 f			2,31 f
2,221 f			2,20 f
2,075 tf			2,07 tf
1,918 ai		1,914 i	
1,816 ai	1,82 i		
1,711 i			1,70 ti
1,641 i			1,64 ai
1,631 f		1,632 i	
1,552 i	1,55 i		
1,511 f			1,51 f
1,487 f	1,487 f		1,49 f
1,468 ai			1,47 af
1,376 i			1,37 i
1,354 f		1,354 f	1,36 ai
1,287 tf	1,287 tf		
1,268 tf			1,267 f
1,242 ai		1,242 ai	
1,212 ai		1,211 ai	
1,184 ai	1,181 f		
1,151 f	1,151 f		

## V. — ACTION DU $CaO$ SUR L'OXYDE DE TANTALE ET PROBLÈME DE L'ORIGINE DES BÉTAFITES

### 1) CONSÉQUENCE DE L'INTERPRÉTATION DES DIAGRAMMES DE RECRISTALLISATION DES BÉTAFITES.

L'explication des clichés de recristallisation des bétafites laissait entier le problème posé par ces minéraux : cette espèce métamicté, aux formes extérieures cubiques, ne donne jamais en recristallisant un diagramme entièrement cubique. On pouvait donc supposer que son altération, par métamictisation, avait été accompagnée d'une modification de sa composition chimique initiale. Or, la similitude des clichés de recristallisation de plusieurs de ces minéraux semble indiquer une certaine homogénéité dans les compositions actuelles des bétafites.

En considérant les résultats des analyses chimiques (tableau IV), on voit, qu'en faisant abstraction de l'eau d'altération et des éléments sous forme de traces, on peut approximativement les représenter par la formule  $AB_3O_9$ ,

$$\text{avec } \begin{cases} A = \text{U, Ca} \\ B = \text{Nb, Ta, Ti.} \end{cases}$$

Le fer, qui n'a pas un rôle prépondérant et dont la présence est, comme nous l'avons vu, peut-être en partie liée à l'altération, a été négligé volontairement. De plus, suivant qu'on le considère bivalent ou trivalent, son rayon ionique le fait appartenir au groupe A ou B.

On peut alors écrire la bétafite d'Ambolotara par exemple (tableau IV) sous la forme :  $4\text{UO}_2 + 3\text{CaO} + 6(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5 + 10\text{TiO}_2$ , soit en groupant les éléments de rayon ionique voisin :  $(\text{U, Ca})_7(\text{Nb, Ta, Ti})_{22}\text{O}_{61}$ .

Le fait que, dans les diagrammes de poudre de recristallisation des bétafites le seul corps cubique obtenu soit un corps de type pyrochlore m'a incitée à comparer les analyses chimiques de ces deux minéraux.

Nous avons vu que la formule théorique des corps de type pyrochlore est  $A_2B_2O_7$ . En comparant une formule de ce type avec celle du minéral d'Ambolotara indiquée plus haut, on constate que, théoriquement, en ajoutant à cette bétafite 15 molécules de CaO, soit 18 % en poids, on obtient, à une fraction d'oxygène près la formule d'un pyrochlore :

$$\text{soit } \begin{aligned} &(\text{U, Ca})_{22}(\text{Nb, Ta, Ti})_{22}\text{O}_{76} \\ &(\text{U, Ca})_2(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_{6,90}. \end{aligned}$$

## 2) EXPÉRIENCES DE SYNTHÈSES.

### a) La transformation bétafite-pyrochlore.

Cette constatation m'a conduite à entreprendre l'expérience suivante :

Prendre le cœur vitreux d'une bétafite, lui supposer une composition chimique comparable à celle d'Ambolotara et lui ajouter 18 % de CaO. Le mélange pulvérisé fut chauffé au four à induction à différentes températures. On constate alors, qu'à partir de la température normale de cristallisation, soit aux environs de 700°, on obtient une phase unique : un pyrochlore de 10,22 Å. L'expérience fut refaite avec les trois autres bétafites de Madagascar dont nous disposons : toutes furent intégralement transformées en pyrochlore de 10,22 à 10,24 Å de para-

mètre, en les chauffant avec 18 % de CaO. Le résultat est le même avec une quantité équivalente de  $\text{CaCO}_3$ .

### b) Discussion des résultats.

Les pyrochlores naturels, généralement dépourvus de titane et d'uranium, ou n'en contenant que des traces, ont un paramètre voisin de 10,37 Å. Ici, l'importante diminution de « *a* » s'explique par l'introduction du titane, contenu dans les bétafites, dans le réseau.

Cette introduction a été mise en évidence par l'expérience suivante :

En ajoutant à la bétafite une quantité de CaO trop faible pour la transformer intégralement en pyrochlore : 12 % par exemple, on distingue deux phases dans le diagramme de poudre obtenu après la recristallisation : l'une pyrochlore, l'autre struvérite  $(\text{Fe, Ta, Ti})\text{O}_2$ . Par contre, en ajoutant plus de CaO qu'il n'est nécessaire (24 %), on obtient une phase pyrochlore et une phase pérovskite de paramètre  $a = 3,85$  Å, le calcium en excès s'emparant d'une partie du titane contenu dans la bétafite. Dans les deux cas, le pyrochlore obtenu a donc moins de titane que lors de la transformation complète de la bétafite et on constate que son paramètre est toujours supérieur à 10,22 Å et compris entre 10,22 et 10,27 Å suivant les minéraux.

Au-dessous de 12 % de CaO ajouté, la phase struvérite se trouve intensifiée. Au-dessus de 24 %, c'est la phase pérovskite qui augmente au détriment de la phase pyrochlore et à partir de 50 % de CaO ajouté, les diagrammes deviennent indéchiffrables.

L'intégration du calcium dans le réseau est également prouvée : si on le remplace par du potassium, la transformations pyrochlore-bétafite n'a pas lieu ; mais en remplaçant les 18 % de CaO par une quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  telle que le nombre d'atomes de sodium soit égal au nombre d'atomes de calcium, on obtient encore une phase unique pyrochlore ( $a = 10,28$  Å). Ceci s'explique par la parenté des rayons ioniques  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ , alors que l'ion  $\text{K}^+$  (1,33 Å) est beaucoup plus gros. Le remplacement de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Na}^+$  crée probablement des défauts d'oxygènes, défauts souvent observés dans les composés de type pyrochlore.

Comme dans le cas de la recristallisation de bétafite, il est malheureusement impossible d'équilibrer toutes les réactions produites au cours de ces synthèses : en raison des fluctuations de composition chimique ayant lieu au



sein des composés en présence dans lesquels de nombreux remplacements peuvent avoir lieu, une tentative dans ce sens serait tout à fait arbitraire.

### c) Recristallisation de certains pyrochlores.

Le pyrochlore synthétique obtenu en ajoutant du calcium aux bétafites diffère des pyrochlores naturels par son absence de sodium et sa forte teneur en titane et uranium. J'ai examiné les diagrammes de recristallisation du minéral qui s'en rapproche le plus : c'est une variété de pyrochlore tout à fait métamictite appelée « ellsworthite » ou « hatchettolite » que l'on trouve au Canada (Hybla, Ontario).

D'après sa composition chimique (tableau IX), on peut mettre ce minéral sous la forme  $(\text{Ca}, \text{U})_{15}(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_{18}\text{O}_{60} + \text{H}_2\text{O}$ . On voit qu'il lui manque un peu de calcium pour correspondre à une forme pyrochlore  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . En tenant compte des expériences précédentes, le diagramme de recristallisation devrait comporter deux phases : une phase prédominante de pyrochlore et une phase struvérite. C'est exactement ce qui a été observé : l'ellsworthite d'Hybla donne, après chauffage, un diagramme de pyrochlore ( $a = 10,29 \text{ \AA}$ ) et des raies très faibles de struvérite.

TABLEAU IX.

### Analyse de l'ellsworthite (Hybla, Ontario), d'après Dana.

CaO .....	13,62
MnO.....	0,22
PbO .....	0,41
UO <sub>2</sub> .....	8,42
UO <sub>3</sub> .....	10,68
SnO <sub>2</sub> .....	0,25
SiO <sub>2</sub> .....	2,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	3,80
TiO <sub>2</sub> .....	9,79
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	34,27
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	4,27
H <sub>2</sub> O.....	11,42

Un autre échantillon de pyrochlore provenant de la même région, dénommé « bétafite du Canada », métamictite avec des formes extérieures cubiques a aussi été examiné. Son diagramme de recristallisation se compose d'un pyrochlore de paramètre  $a = 10,25 \text{ \AA}$ , et de traces de struvérite plus importantes que dans l'ellsworthite.

Sans connaître sa composition chimique, on pouvait supposer :

α) que sa teneur en TiO<sub>2</sub> est comprise entre celle de la bétafite et celle de l'ellsworthite, puisque le paramètre est compris entre 10,22 et 10,29 Å ;

β) que sa teneur en CaO est un peu inférieure à celle de l'ellsworthite, la phase struvérite apparaissant plus distinctement.

Ceci a été vérifié par l'analyse et ce minéral représente, au point de vue cristallographique un terme intermédiaire entre l'ellsworthite et la bétafite.

D'après ces considérations, on voit que l'on peut tirer des diagrammes de recristallisation des pyrochlores métamictes des indications relatives à leur composition chimique.

Pour donner un caractère plus quantitatif à ces remarques, il était intéressant d'étudier la variation du paramètre des pyrochlores de synthèse du système  $(\text{Ca}_{2-\frac{x}{2}}\text{U}_{\frac{x}{2}})((\text{Ta}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ ,  $x$  variant de 0 à 2. Les paramètres obtenus devaient décroître régulièrement entre le composé connu  $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  ( $a = 10,37 \text{ \AA}$ ) pour lequel  $x = 0$ , et le composé  $\text{CaUTi}_2\text{O}_7$  inconnu, pour lequel  $x = 2$ .

Malheureusement, le four à induction n'a pas permis une telle étude : ce moyen de chauffage est trop brutal pour donner une seule phase, et il faudrait probablement étudier ce système en chauffant très longtemps les mélanges à des températures moins élevées. L'étude entreprise a toutefois permis deux constatations :

α) les phases pyrochlores obtenues, quoique généralement mélangées à d'autres composés impossibles à identifier, ont un paramètre qui décroît de 10,37 à 10,13 Å quand  $x$  varie de 0 à 2.

β) La difficulté à obtenir, au four à induction, une phase unique pyrochlore avec un mélange stoechiométrique de CaO, UO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et TiO<sub>2</sub> semble prouver une prédisposition très nette de la part de la bétafite à donner un pyrochlore puisque cette phase unique est obtenue sans difficulté avec le même moyen de chauffage en lui ajoutant 18 % de CaO.

### d) Synthèse du composé $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ .

Au cours de l'étude du système



pour la valeur  $x = 0$ , une phase pérovskite apparut toujours en plus de la phase pyrochlore prévue. Cette pérovskite peut être obtenue en phase unique en chauffant au four à induction un mélange équimoléculaire de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et CaCO<sub>3</sub>.

aux environs de 1700°. C'est un produit blanc, d'aspect vitreux, dont toutes les raies principales s'interprètent dans le système cubique simple avec la période  $a = 3,875 \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

L'analyse chimique démontra sans ambiguïté que la formule de ce composé était  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ . La densité, calculée pour la maille de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  (c'est-à-dire ici la pseudo-maille  $\text{Ca}_{0,5}\text{TaO}_3$  avec  $Z = 1$ ) est  $7,07 \text{ g/cm}^3$  et correspond très bien à la densité mesurée par la méthode hydrostatique et voisine de  $7 \text{ g/cm}^3$ .

Ce métatantalate de calcium avait déjà été fabriqué avec les autres métatantalates de métaux bivalents A  $\text{Ta}_2\text{O}_6$  (avec A = Mg, Zn, Cd, Sr, Ba, Pb) mais jusqu'à présent ceux-ci avaient toujours été trouvés cristallisant, soit dans le système orthorhombique type colombite, soit dans le système quadratique « trirutile » type tapiolite (Ismailzade, 1958).

Cette pérovskite  $\text{AB}_2\text{O}_6$  est donc d'un type nouveau et sa structure s'interprète en supposant que les atomes y occupent les mêmes positions que dans les pérovskites classiques  $\text{ABO}_3$ , mais qu'un atome A (ici le calcium) sur deux est manquant.

α) Dépouillement des diagrammes de poudre :

En plus des raies d'un corps cubique simple et de maille  $a = 3,875 \text{ \AA}$ , le diagramme de poudre de  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  offre, comme la plupart des composés de type pérovskite (Megaw, 1946) deux particularités : aux grands angles, certaines raies sont multiples et groupées autour de la position moyenne de la raie cubique, ce qui indique une légère déformation du réseau ; d'autre part, aux petits angles on peut voir des raies très faibles de surstructure qui sont peut-être dues, ici, au fait que les positions A laissées libres sont ordonnées. Le tableau X donne la liste des raies de ce composé. Le dédoublement de la raie 222 indique que la maille est devenue monoclinique et l'intervalle des raies 222 et  $2\bar{2}\bar{2}$  :  $0,007 \text{ \AA}$  permet de calculer un angle  $\beta$  de  $90^\circ 32'$ .

Quant aux raies de surstructure, elles ne peuvent s'expliquer qu'en considérant une maille multiple déduite de la première par la transformation  $a' = 3a$ ,  $b' = 3a$ ,  $c' = 2a$ . Ceci, comme la valence de l'ion A distingue ce composé des autres tantalates et niobates de type pérovskite déjà connus, dans lesquels on rencontre la déformation monoclinique de quelques minutes ou de quelques degrés, mais où la maille multiple s'obtient toujours en multipliant l'arête primitive par 2 ou par 4. Toutefois, seule l'obtention de cristaux uniques permettrait de connaître avec certitude la vraie maille, car les dia-

grammes de poudre peuvent être le résultat de mélanges de plusieurs phases.

β) Nouvelles considérations sur le tantalate d'étain du chapitre III.

En considérant la pseudo-maille cubique du composé  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  si l'on assigne aux atomes les

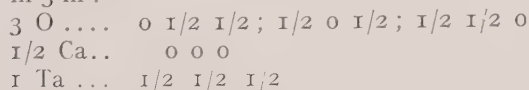
TABLEAU X.

Liste des raies du composé  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ .

$d \text{ (\AA)}$	indices dans la pseudo-maille cubique $a = 3,875 \text{ \AA}$	$i$ obs.
6,04		<ttf
5,24		<ttf
4,63		ttf
4,14		ttf
3,87	100	i
3,67		<ttf
3,53		<ttf
3,23		<ttf
3,01		tf
2,82		<ttf
2,74	110	ti
2,60		ttf
2,46		<ttf
2,34		tf
2,24	111	f
1,94	200	ai
1,83		tf
1,78		tf
1,73	210	ai
1,58	211	ai
1,37	220	<ai
1,29	300	<ai
1,22	310	<ai
1,17	311	f
1,124	222	f
1,117		f
1,074	320	<ai
1,037	321	ai
0,969	400	tf
0,940	322	ai
0,913	330	ai
0,889	331	tf
0,868	420	tf
0,866		ai
0,863		f
0,846 large	421	i
0,826 large	332	ai
0,792	422	ai
0,790		ai
0,788		ai
0,787		f
0,778	430	f
0,775		i
0,773		f



places normales qu'ils occupent dans les pérovskites en supprimant la moitié des atomes de Ca, on obtient les positions suivantes du groupe  $Pm\bar{3}m$  :



et les intensités correspondent très bien aux intensités des raies cubiques du cliché.

En désignant par  $F$  la partie géométrique du facteur de structure se rapportant à une même sorte d'atomes et par  $f$  le facteur de diffusion atomique, l'intensité de chaque raie est proportionnelle à

$$[FO fO + F Ta f Ta + F Ca f Ca]^2.$$

Or, la formule du facteur de structure est telle que l'on a toujours  $F Ca = 1$  et  $F Ta = \pm 1$  suivant que  $h + k + l = 2n$  ou  $2n + 1$ . Finalement, l'intensité des raies est proportionnelle à

$$\left[ FO fO + \frac{f}{2} Ca \pm fTa \right]^2.$$

Considérons maintenant le tantalate d'étain obtenu au four solaire et auquel, faute de produit, nous n'avons pu donner de formule exacte. Il est identique, au point de vue des raies cubiques, à celui du  $CaTa_2O_6$  et, en particulier, les intensités relatives des raies sont absolument égales à celles de notre métatantalate de calcium (tableau III).

En lui supposant, par analogie, la formule  $SnTa_2O_6$ , les intensités calculées et observées ne coïncident pas bien (mais mieux toutefois qu'avec la formule  $SnTaO_3$ ) et ceci tient au fait que cette fois, dans le calcul, l'intensité des raies est proportionnelle à

$$\left[ FO fO + \frac{f}{2} Sn \pm f Ta \right]^2, \text{ et que } \frac{f}{2} Sn \text{ étant}$$

très différent de  $\frac{f}{2} Ca$ , quand la contribution des ions lourds se retranche, l'intensité varie beaucoup.

Il fallait donc trouver un arrangement tel que  $f \frac{Sn}{x} \approx f \frac{Ca}{2}$ . Cette condition est réalisée pour  $x = 4$  qui accorde les intensités calculées et observées et conduit à la pseudo-maille  $Sn_1Ta_3O_3$  soit  $SnTa_4O_{12}$  ( $SnO_2, 2Ta_2O_5$ ), formule tout à fait compatible avec les valences  $Sn^{4+}$  et  $Ta^{5+}$  des éléments en présence à la température du four solaire. Ce composé aurait donc, lui aussi,

une surstructure : on devine effectivement sur les clichés très posés des raies très faibles au centre.

La formule  $SnTa_4O_{12}$  n'est toutefois donnée qu'à titre indicatif et nécessite d'être vérifiée par l'analyse chimique.

$\gamma$ ) Propriétés électriques du  $CaTa_2O_6$ .

Il était probable que cette pérovskite pseudocubique avait, comme les niobates et tantalates d'alcalins (Matthias, 1949) des propriétés ferroélectriques.

Pour les mettre en évidence, faute de cristaux uniques, une pastille fut fabriquée de la façon suivante :

le produit fut finement broyé avec des liants : acide stéarique, acétate d'amyle et teepol ; puis pressé à  $1 \text{ t/cm}^2$  pendant 10 s, séché et chauffé avec une vitesse de chauffe de  $100^\circ$  par heure jusque  $1400^\circ$  dans un creuset de zircone. Après plusieurs essais, il fut possible d'obtenir une pastille de densité  $6,3 \text{ g/cm}^3$ , valeur vraiment satisfaisante en regard de la densité du cristal :  $7 \text{ g/cm}^3$ .

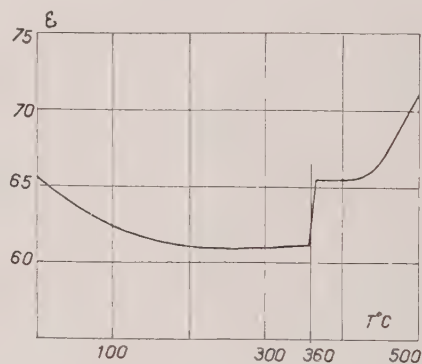


FIG. 2. —  $CaTa_2O_6$ . Variation de la constante diélectrique en fonction de la température.

A la température ambiante, cette pastille a une constante diélectrique  $\epsilon$  voisine de 70, qui ne varie pas par refroidissement jusque  $-180^\circ$ . Par contre, en chauffant jusque  $500^\circ$ , on observe à  $360^\circ$  une brusque élévation de  $\epsilon$  (fig. 2). Audessus de  $500^\circ$ , les mesures deviennent difficiles parce que les pertes sont trop élevées.

Un cliché fut alors effectué à  $500^\circ$  et montra qu'à cette température les raies de surstructure subsistent alors que les dédoublements ont disparu ce qui prouve que le réseau a acquis une symétrie supérieure à la symétrie monoclinique et ceci vraisemblablement depuis le point de

transformation à 360° observé sur la courbe de la constante diélectrique.

Remarquons que cette température de 360° ne représente qu'un point de transformation polymorphe du produit puisque la constante diélectrique continue à croître au-dessus de cette température et que le point de Curie se trouve probablement bien au-dessus. D'autre part, à la température ambiante, il n'a pas été possible de mettre en évidence de cycle d'hystérésis.

8) Essais d'obtention de cristaux : le système  $(\text{Ca}_{0,5} + x \text{Ta}_1 - \frac{2x}{5} \text{O}_3)$ .

Dans le but d'obtenir des cristaux de dimensions mesurables de  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$ , des essais furent faits, analogues à ceux qui avaient permis d'obtenir des cristaux de  $\text{CaTiO}_3$  à partir de la poudre (Kay, Bailey, 1957).

Les résultats les meilleurs furent obtenus en chauffant notre poudre finement broyée dans un bain de  $\text{CaCl}_2$  à 1300° au four Mecker : après refroidissement lent et extraction par l'eau, il restait des cristaux blancs, très brillants, d'aspect extérieur cubique.

Ces cristaux, pourtant, n'étaient pas ceux de  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  : leur diagramme de poudre est encore du type pérovskite, mais la maille cubique est un peu plus grande :  $a = 3,96 \text{ \AA}$ . La déformation, encore monoclinique d'après les dédoublements des raies est plus importante que dans le cas précédent ; en particulier la raie 110 se compose de trois raies rapprochées 101, 110 et 10 $\bar{1}$ , respectivement à  $d = 2,866 \text{ \AA}$ ,  $2,8806 \text{ \AA}$  et  $2,738 \text{ \AA}$  qui permettent de calculer un angle  $\beta$  de l'ordre de 92°30'. Enfin, les raies de surstructure sont beaucoup plus nombreuses et un cliché de cristal tournant autour de l'arête des petits cubes, qui sont le résultat de plusieurs cristaux maclés, montre que la période vraie est un multiple 6 de la pseudo-maille de  $3,96 \text{ \AA}$ .

La densité mesurée par la méthode hydrostatique est égale à  $5,43 \text{ g/cm}^3$ , et deux analyses chimiques coïnciderent pour donner la formule centésimale  $\text{Ca}_{0,76}\text{Ta}_{0,70}\text{O}_{2,51}$ , ou, en la ramenant à une forme  $\text{ABO}_3$  :  $(\text{Ca}_{0,91}\text{Ta}_{0,84}\text{O}_3)$ .

On peut expliquer cette synthèse de la façon suivante : la fusion dans le chlorure de calcium du composé lacunaire  $(\text{Ca}_{0,5}\text{TaO}_3)$  a introduit du calcium dans les positions laissées libres en chassant du tantale sous forme de chlorure pour que les valences  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$  soient conservées. On a donc obtenu ici un terme du système  $(\text{Ca}_{0,5} + x \text{Ta}_1 - \frac{2x}{5} \text{O}_3)$  dans lequel  $x$  peut varier de 0 à 0,5.

Le composé  $\text{CaTa}_2\text{O}_6$  apparaît donc, pour le moment difficile à obtenir en cristaux.

Un essai fut tenté dans un bain de  $\text{BaCl}_2$ , mais le baryum malgré son rayon ionique plus gros, entraînait lui aussi dans le réseau pour donner des cristaux mixtes dont le diagramme n'avait plus aucun rapport avec celui des pérovskites.

### 3) CONCLUSION :

#### HYPOTHÈSE SUR L'ORIGINE DES BÉTAFITES.

Des expériences de synthèse, en relation avec l'examen des compositions chimiques des bétafites et des pyrochlores, ont permis la transformation intégrale bétafite-pyrochlore par addition de 18 % de  $\text{CaO}$  aux bétafites.

Est-il possible d'en conclure que ce minéral était, à l'origine, un pyrochlore à uranium et à titane qui aurait, depuis sa formation, perdu la plus grande partie de son calcium ?

a) Du point de vue cristallographique cette hypothèse est tout à fait acceptable : dans le réseau du pyrochlore les remplacements sont faciles. Le départ du calcium, élément le plus léger, a souvent été observé dans d'autres minéraux et a pu être facilité par la métamictisation. Enfin, la symétrie à faces centrées du pyrochlore est bien en accord avec les faces  $a^1$  observées le plus souvent sur les bétafites.

b) Du point de vue géologique, ces expériences de recristallisation éloignées des conditions naturelles n'apportent aucune preuve décisive : en effet, les conditions de gisement des bétafites et des pyrochlores ne sont généralement pas les mêmes : bien que tous deux minéraux des pegmatites granitiques, les bétafites de Madagascar se rencontrent presque exclusivement dans les pegmatites potassiques, alors que les pyrochlores se trouvent plus volontiers dans les granites à aegyrine donc sodiques.

Toutefois, Lacroix (1908, 1911) signale des échantillons d'hatchettolite dans la région de Tongafeno très riche en bétafites. Il signale d'autre part (1923) que dans le célèbre gisement de microlite (variété tantalifère de pyrochlore) de Amelia Court House (Virginie), les cristaux octaédriques sont groupés comme la bétafite, et comme eux, implantés de mica.

Un problème géologique reste dont peut-être à élucider : à savoir si la filiation pyrochlore-bétafite est possible étant donné les conditions de gisement de ces deux minéraux et à quel phénomène serait lié, dans ce cas, l'élimination de la presque totalité du calcium.

## VI. — CONCLUSIONS

## 1) POINT DE VUE MINÉRALOGIQUE.

Nous avons vu que le dosage du niobium et du tantale dans les minéraux et plusieurs synthèses à base d'oxyde de tantale ont apporté une contribution à l'étude de la présence des impuretés dans les cassitérites et ont permis d'élucider une partie des problèmes posés par les bétafites en expliquant leur diagramme de recristallisation.

De plus, la recristallisation de certains pyrochlores métamictes riches en titane et en uranium a permis de constater une relation entre les éléments présents dans le minéral, la dimension de la maille du pyrochlore recristallisé et les phases obtenues, puisque nous avons vu que la présence du titane diminue sensiblement « *a* » et qu'un défaut de calcium fait apparaître une phase struvérite.

on a pu reproduire six oxydes doubles de tantale mais le peu de matière obtenu dans chaque cas n'a permis de donner une formule certaine qu'à trois d'entre eux.

Les données acquises sur chacun sont résumées dans le tableau suivant. Les formules entre parenthèses sont celles qui n'ont pas pu être établies avec certitude.

a) Remarques  
sur les composés de type pérovskite.

La structure pérovskite se retrouve pour un certain nombre de composés de type  $ABO_3$ . La maille élémentaire cubique ou pseudo-cubique qui leur correspond est représentée fig. 3 : les ions A sont placés aux sommets du cube, un ion B en occupe le centre et les oxygènes les milieux des faces.

Chaque ion B est au centre d'une cavité octaédrique de six oxygènes, tandis que les

TABLEAU XI.

## Récapitulation des corps de synthèse obtenus.

Éléments en présence	Formule	Type cristallographique	Paramètres	Densité	Couleur
Ta-Sn	$(Sn_2Ta_2O_7)$	Pyrochlore cubique	$a = 10,48 \text{ \AA}$	non déterminée	jaune
Ta-U	$(UTa_2O_7)$	Pyrochlore cubique	$a = 10,37 \text{ \AA}$	non déterminée	blanc
Ta-Sn	$(SnTa_4O_{12})$	Pérovskite cubique	$a = 3,88 \text{ \AA}$	non déterminée	jaune
Ta-Ca	$CaTa_2O_6$	Pérovskite pseudo-cubique	$a = 3,875 \text{ \AA}$	7,1	blanc
Ta-Ca	$Ca_{3,9}Ta_{0,5}O_3$	Pérovskite pseudo-cubique	$a = 3,96 \text{ \AA}$	5,43	blanc
Ta-U	$UTa_2O_8$	$U_3O_8$ hexagonal	$\begin{cases} a = 6,41 \text{ \AA} \\ c = 3,95 \text{ \AA} \end{cases}$	8,3	jaune

Enfin, la comparaison entre les analyses chimiques des bétafites et celle des pyrochlores a eu pour résultat la transformation des bétafites examinées en pyrochlores par recristallisation en présence de CaO. On était ainsi conduit à émettre l'hypothèse selon laquelle les bétafites ne seraient qu'une variété de pyrochlore riche en titane et en uranium — comme l'ellsworthite encore présente au Canada — qui aurait, à la suite d'un processus encore indéterminé, perdu la majeure partie de son calcium.

2) POINT DE VUE CHIMIQUE  
ET CRISTALLOGRAPHIQUE.

En dehors de la formation de cristaux de  $SnO_2$ ,  $U_3O_8$  et celle probable et accidentelle de  $TaO_2$ ,

ions A sont coordonnés à 12 ions oxygènes voisins, et c'est toujours le cation de plus grand rayon qui occupe les positions « A » à coordonnée la plus élevée.

On considérerait généralement qu'il importait que la somme des valences des deux cations soit égale à 6 pour que soit réalisée la neutralité électrique de l'ensemble. Deux exemples de structure lacunaire faisaient exception jusqu'à présent : celui des oxydes  $ReO_3$  et  $WO_3$  dont les réseaux peuvent être considérés comme des déformations d'une maille pérovskite où les ions A seraient totalement absents, et celui des bronzes de tungstène  $Na_xWO_3$  avec  $0 < x < 1$ , intermédiaire entre  $NaWO_3$  et  $WO_3$  qui doivent en réalité s'écrire  $Na_x W_x^{5+} W_{1-x}^{6+} O_3$  : Hagg (1935) a montré en effet que chaque fois qu'il manque un sodium dans le réseau, un ion  $W^{5+}$



donné un ion  $W^{6+}$ , les lacunes ayant une répartition statistique.

Les deux composés de tantale et de calcium :  $Ca_{0,5}TaO_3$  et  $(Ca_{0,5+x}Ta_{1-\frac{2x}{5}}O_3)$  (avec  $x \neq 0,4$ ) s'ajoutent à ces exemples, et montrent que le domaine des structures type pérovskite est plus étendu qu'on ne le pensait : elle dépend beaucoup plus de la présence des octaèdres  $BO_6$  pourvu que les ions B soient neutralisés par un nombre convenable d'ions A, que de l'occupation de toutes les positions A, c'est-à-dire une somme de valences  $A + B = 6$ .

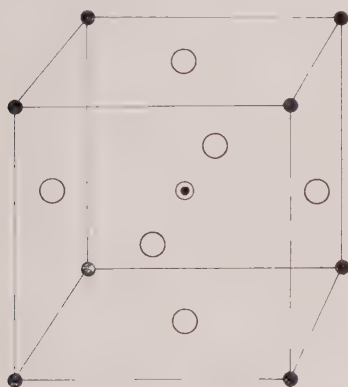


Fig. 3. — Structure pérovskite idéale  $ABO_3$ .

- = A o o o.
- = B  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ .
- = O  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$  0  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  0.

Au sujet de la dimension des ions, Goldschmidt (1927) avait trouvé expérimentalement qu'on aura ce type de structure si

$$R_A + R_O = t\sqrt{2} (R_B + R_O)$$

où  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_O$ , sont les rayons ioniques des ions A, B, O, «  $t$  » représentant un facteur de tolérance compris entre 0,8 et 1.

D'autres auteurs montrèrent ensuite qu'aux valeurs les plus basses de «  $t$  », correspondaient les structures les plus déformées par rapport à la structure cubique idéale.

Pour nos composés de tantale et de calcium, avec  $Ta^{5+} = 0,68$  et  $Ca^{2+} = 1,16$ , on obtient  $t = 0,872$ , ce qui place bien ces composés dans la zone pérovskite à déformation monoclinique (comprise théoriquement entre 0,80 et 0,89). Toutefois, l'augmentation de la déformation monoclinique observée sur le composé  $Ca_{0,8}Ta_{0,9}O_3$  par rapport à  $Ca_{0,5}TaO_3$  montre que la dimension respective des ions n'est pas la seule

à influencer sur la forme du réseau, mais que le nombre et probablement la périodicité des lacunes y contribuent aussi. La règle empirique de Goldschmidt ne semble plus applicable dans le cas des structures lacunaires. Ceci se confirme pour le composé de tantale et d'étain de structure pérovskite synthétisé au four solaire : pour lui on a  $t = 0,75$ , valeur trop faible, même en corrigeant la valeur du rayon de  $Sn^{4+}$  pour une coordination 12 (Pauling, 1948).

Il est donc probable qu'il sera possible de produire par synthèse plusieurs autres composés à réseaux lacunaires de structure pérovskite avec des ions dont la somme des valences est différente de 6, ce qui permettra peut-être de trouver parmi eux des corps dont les propriétés ferroélectriques seront intéressantes.

#### b) Remarques sur les composés de type pyrochlore.

La structure pyrochlore, cubique à faces centrées avec 8 molécules par maille correspond à des corps de formule générale  $A_2B_2X_7$ . Plus compliquée que la structure pérovskite, elle peut être assimilée à une structure fluorine déformée où un anion serait manquant. La structure se compose d'un réseau à trois dimensions d'octaèdres  $BO_6$  reliés par les sommets et dont la forme est déterminée par un paramètre «  $x$  ». Le septième oxygène et l'ion A occupent les places vides. Une projection de la maille élémentaire sur le plan (110) est montrée fig. 4.

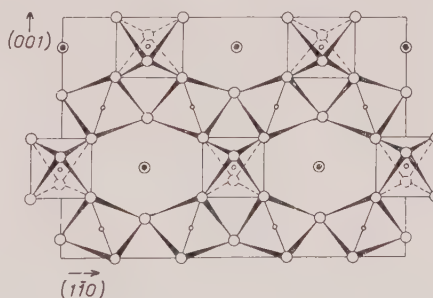


Fig. 4. — Structure du pyrochlore (d'après Jona...).

Configuration des octaèdres  $BO_6$  projetés sur le plan (110). (Les ions A qui se projettent sur les ions B à  $\frac{1}{8}$   $\frac{1}{8}$   $\frac{1}{8}$ , et les septièmes oxygène qui se trouvent au-dessus et au-dessous des ions A ne sont pas figurés.)

- = A 16 A :  $\frac{5}{8}$   $\frac{5}{8}$   $\frac{5}{8}$ .
- = B 16 B :  $\frac{1}{8}$   $\frac{1}{8}$   $\frac{1}{8}$ .
- = O  $\left\{ \begin{array}{l} 8 O_I : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 48 O_{II} : x \text{ o o} \end{array} \right.$

L'existence des octaèdres  $\text{BO}_6$  reliés par les sommets est un point commun avec les pérovskites, mais alors que dans celles-ci les chaînes  $\text{O} - \text{B} - \text{O}$  s'étendent en ligne droite le long de l'axe cubique, ici la position des octaèdres est beaucoup plus compliquée et les chaînes  $\text{O} - \text{B} - \text{O}$  s'étendent en zigzag le long de la direction  $[110]$ . De plus, alors que dans les pérovskites seuls les ions A peuvent être manquants, dans les pyrochlores, ni les ions A ni les septièmes oxygènes ne sont indispensables à la stabilité du réseau d'octaèdres, à condition que toutes les charges soient neutralisées.

De nombreux composés de type pyrochlore ont déjà été fabriqués et ont montré des propriétés ferroélectriques. Mais il est difficile de tirer des conclusions des deux oxydes de ce type que nous avons obtenus puisque le peu de matière nous a empêché d'en vérifier les formules par analyse chimique, et à plus forte raison d'en expertiser les caractères électriques.

Toutefois, récemment, Jona, Shirane et Pepinsky (1955) ont montré que les limites entre lesquelles les rayons des ions A et B devaient se trouver pour obtenir une structure de ce type étaient assez étroites :

$$0,95 \text{ \AA} < A < 1,15 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad 0,60 \text{ \AA} < B < 0,70 \text{ \AA}.$$

Nos composés de tantale et d'étain d'une part,

de tantale et d'uranium d'autre part confirment ce point, puisque l'on a avec les formules

$$\begin{aligned} & \text{Sn}_2\text{Ta}_2\text{O}_7 \quad \text{et} \quad \text{UTa}_2\text{O}_7, \\ & \text{pour A : } \begin{cases} \text{Sn}^{2+} = 1,09 \text{ \AA} \\ \text{U}^{4+} = 1,04 \text{ \AA} \end{cases} \\ & \text{et pour B : } \text{Ta}^{5+} = 0,68 \text{ \AA} \end{aligned}$$

et ceci est une indication supplémentaire en faveur des formules attribuées.

### c) $\text{UTa}_2\text{O}_8$ .

Enfin au sujet de la synthèse de l'oxyde  $\text{UTa}_2\text{O}_8$ , la structure de ce composé semblable à celle de  $\text{U}_3\text{O}_8$  est tout à fait logique, l'oxyde  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ayant lui-même une phase — la phase  $\beta$  — homotypique avec  $\text{U}_3\text{O}_8$  et  $\text{UO}_3$  (Holser, 1956).

Il ressort de ces quelques synthèses qu'il serait intéressant de poursuivre l'étude des composés oxydés que donne le tantale avec les autres éléments : d'une part parce que ses combinaisons avec les ions métalliques d'une valence supérieure à 3 ont été peu ou pas étudiées, d'autre part parce que, depuis que Matthias (1949) a trouvé que les tantalates d'alcalins et de lanthane représentaient une nouvelle famille de ferroélectriques, on a ainsi des chances de progresser dans ce domaine, encore neuf mais très recherché, de la ferroélectricité.

## BIBLIOGRAPHIE

- ÅMARK, K. (1941). — *Geol. Fören. Forhandl.*, 63, 426, 295.
- BAENZIGER, N. C. (1948). — *Atomic Energy Comm.*, A. E. C. D., 3237, 1.
- BIRKS, L. S., BROOKS, E. S., FRIEDMAN, H. et ROE, R. M. (1950). — *Anal. Chem.*, U. S. A., 22, 1258.
- BOLDYREVA, A. M. (1939). — *Mém. Soc. russe Minéral.*, 63, 386.
- VON BOLTON (1905). — *Z. Elektrochem.*, Dtsch., 11, 45.
- BROVICK et GOTMAN (1939). — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 23, 1, 351.
- CAUCHOIS, Y. (1932). — *J. Phys. Radium*, Fr., III, 320.
- CAUCHOIS, Y. (1933). — *J. Phys. Radium*, Fr., II, 61.
- CAUCHOIS, Y. (1942). — *J. Chim. phys.*, 39, 161.
- CAUCHOIS, Y. et HULUBEI, H. (1947). — *Longueurs d'onde des émissions X et des discontinuités d'absorption X*, Hermann, Paris.
- COSTER, D. et NISHINA, Y. (1925). — *Chem. News*, G. B., 130, 149.
- DAUBRE (1849). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 29, 227.
- DAVIS, E. N. et VAN NORDSTRAND, R. A. (1954). — *Anal. Chem.*, U. S. A., 26, 973.
- DYROFF, G. V. et SKIBA, P. (1954). — *Anal. Chem.*, U. S. A., 26, 1774.
- GAERTNER, H. (1930). — *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Palaeontol., Abhdlg.*, Dtsch., 61 Beil. Bd, Abt. A., 16.
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1927). — *Geochem. Vert. Elim.*, VII, VIII.
- HAGG, G. (1935). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., 29, 192.
- VON HEVESY, G. (1932). — *Chemical Analysis by X rays and its applications*, Mac Graw-Hill, New York.
- HOLSER, W. T. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 196.
- ISMAILZADE, D. (1958). — *Izvest. Akad. Nauk. S. S. R.*, Sér. Fiz. 22, 12, 1485.
- JONA, F., SHIRANE, G. et PEPINSKY, R. (1955). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 98, 903.
- KAY, H. F. et BAILEY, P. C. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 219.
- LACROIX, A. (1908). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 31, 246.
- LACROIX, A. (1911). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 34, 64.
- LACROIX, A. (1923). — *Minéralogie de Madagascar*, 3 vol., A. Challamel, Paris.
- MATCHATSKHI, F. (1932). — *Chem. Erde*, Dtsch., 7, 72.



- MATTHIAS, B. (1949). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 75, 1771.  
 MEGAW, H. D. (1946). — *Proc. phys. Soc.*, G. B., 58, 326, 133.  
 ORCEL, J., FAUQUIER, D., FOEX, M. (1955). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 241, 658.  
 ORCEL, J. (1956). — *Bull. Soc. belg. Géol. Paléontol., Hydrol.*, 75, 165.  
 ORCEL, J., FAUQUIER, D. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 245, 701.  
 PAULING, L. (1948). — *The nature of the chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York.  
 QUENSEL (1941). — *Geol. Foren. Forhandl.*, 63, 426, 300.  
 TAKUBO, J., UEDA, T. et NISHIMURA, S. (1951). — *J. Geol. Soc. Jap.*, 57, 171.  
 TOURNAY, M. (1952). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 234, 2527.  
 TOURNAY, M. (1954 a). — *Notes du service géologique du Maroc*, 9, 97.  
 TOURNAY, M. (1954 b). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 725.

*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*

(1960). LXXXIII, 21-3.

## Sur la répartition des feldspaths potassiques dans les roches éruptives et métamorphiques de la région d'Avallon

PAR S. CAILLÈRE ET F. KRAUT,

Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

**Sommaire.**— Les roches acides de la région renferment les feldspaths potassiques orthose et microcline. L'orthose prédomine à l'intérieur des massifs éruptifs tandis que le microcline se concentre dans leurs zones périphériques ainsi que dans les apophyses et filons qui les accompagnent.

La révision de la feuille d'Avallon de la Carte Géologique au 1/80 000<sup>e</sup> nous a donné l'occasion d'étudier les formations éruptives et cristallophylliennes du Morvan septentrional, région située entre l'Yonne et le canal de Bourgogne.

Abstraction faite de quelques accidents basiques on n'y rencontre que des roches acides : granulite, granite et gneiss.

Sur près de 1 000 km<sup>2</sup> aux affleurements et dans les carrières nous avons recueilli des échantillons formés par des feldspaths, des micas et du quartz. En divisant les feldspaths en orthose, microcline, oligoclase, les micas en biotite et muscovite, nous pouvons dire que cette immense masse est constituée par six minéraux essentiels. En général on les trouve réunis dans le granite et dans le gneiss. Seule la muscovite est absente ou très accessoire dans le granite.

Par conséquent, les roches représentées sur la carte sont très voisines au point de vue de leur composition minéralogique, et ce qui les dis-

tingue plutôt c'est leur texture et leur mode de gisement.

Ajoutons que certains auteurs, par exemple A. Lacroix, n'admettent pas la coupure entre granite et granulite. Nous ne les avons pas suivis, parce que le granite à biotite et le granite à deux micas, que nous avons désignés sous le terme de « granulite », ne sont pas imbriqués. Ils constituent dans la région des masses indépendantes.

Le gneiss est très différent de ces roches éruptives ; en général il est plus micacé que celles-ci et possède une texture feuilletée caractéristique.

En ce qui concerne la répartition et les rapports mutuels de ces formations, la granulite constitue au nord un grand massif, celui d'Avallon. Elle affleure aussi en lambeaux très étendus aux environs de Toutry et de Semur-en-Auxois. Elle forme au sud le massif de Saint-Germain-de-Modéon avec son annexe de la Pierre-qui-Vire, flanqués d'un côté par le batholite granitique de

Lormes et de l'autre par celui de Précy-sous-Thil.

Les gneiss occupent une sorte de dépression entre les massifs éruptifs ; ils forment une bande orientée est-ouest d'environ 40 km de long sur une quinzaine de kilomètres de large, percée par des venues rhyolitiques et de nombreux filons de granulite, notamment aux environs de Marigny et de Quarré-les-Tombes.

Jusqu'ici nous avons passé sous silence une formation qui se loge entre les gneiss et les roches intrusives. Elle abonde au nord du bassin houiller de Sincey entre Marrault et Semur-en-Auxois. On la trouve aussi près d'Avallon et dans la région de Saint-Germain-des-Champs, Villiers-les-Nonains et ailleurs.

Sur le terrain la roche attire l'attention par sa texture orientée. Elle est à gros grains. Ses feldspaths apparaissent en cristaux automorphes très aplatis. Ils atteignent souvent 6 à 7 cm de longueur, tandis que leur largeur ne dépasse pas le centimètre. Ils sont en général parallèles entre eux. Suivant que cette orientation est plus ou moins parfaite, on hésite à rattacher la roche soit au granite ou à la granulite, soit aux gneiss. Elle peut être considérée comme le front avancé des massifs éruptifs ou comme leur prolongement dans le socle métamorphique.

Nous avons donné ailleurs (S. Caillère, F. Kraut, 1959) la description pétrographique de la région, nous voulons ici mettre l'accent sur la répartition des feldspaths potassiques. Nous avons observé deux sortes de feldspaths potassiques dans les préparations. L'un d'eux que nous appelons orthose est fortement perthitisé et présente la macle de Carlsbad. Son angle  $2V$  est de  $62$  à  $64^\circ$  et l'extinction est droite dans la zone (001)-(100). Nous considérons comme microcline l'autre maculé suivant les lois de l'albite et du péricline.

Sur environ 150 échantillons, 85 renferment de l'orthose perthitisée et 65 du microcline.

Si l'on marque sur la carte, par des signes spéciaux, les prélèvements dans lesquels l'examen microscopique a mis en évidence soit l'orthose, soit le microcline, de cette représentation se dégagent les remarques suivantes. Il existe des concentrations de microcline dans les zones de contact des massifs éruptifs avec les roches métamorphiques. Autrement dit, qu'il s'agisse de roches éruptives ou cristallophylliennes, le domaine de l'orthose se situe à l'intérieur de ces formations, tandis que le microcline en occupe la bordure.

Par conséquent il semble qu'une auréole

d'homogénéisation s'est produite lors de la mise en place des roches grenues. Ainsi à proximité du granite ou de la granulite, le gneiss qui d'ordinaire renferme de l'orthose se charge lui aussi de microcline. C'est le cas, par exemple aux environs de Marigny et de Quarré-les-Tombes. Notons que le microcline est plus répandu dans la granulite que dans le granite et ceci s'explique par le mode de gisement des deux roches. Le granite forme des massifs circonscrits sans apophyses, par contre la granulite possède de nombreuses ramifications, notamment dans la région de Toutry et de Semur-en-Auxois. Elle apparaît aussi en filons et petits dômes à l'ouest de Quarré-les-Tombes. Or dans ce cortège de satellites on décèle toujours le microcline. Enfin, celui-ci est le feldspath potassique exclusif des gneiss granitisés.

Depuis une dizaine d'années de nombreux travaux ont été publiés sur le domaine de stabilité des feldspaths potassiques. On sait que le microcline n'existe que très rarement dans les laves et il est généralement admis qu'il représente la forme de basse température tandis que l'orthose est stable à plus haute température.

Cette hypothèse s'appuie sur plusieurs expériences dont nous citerons quelques-unes.

En 1877, P. Hautefeuille a réussi la synthèse de l'orthose en fondant entre  $700$  et  $1000^\circ$  le mélange d'un silicate d'alumine et d'un silicate de potasse avec de l'acide tungstique.

Ch. Friedel et A. Sarrazin (1881) ont obtenu l'orthose à  $500^\circ$  en partant aussi du mélange d'un silicate d'alumine et d'un silicate de potassium, mais en présence d'eau et sous pression.

Plus récemment, J. R. Goldsmith et F. Laves (1954) ont transformé après chauffage à  $1000^\circ$  le microcline en sanidine. La même transformation a été obtenue par ces auteurs dans des conditions hydrothermales dès  $525^\circ$ .

Ajoutons que certains géologues, par exemple Eskola (1952) et Harker (1954), affirment que les actions mécaniques favorisent le développement du microcline au détriment de l'orthose.

Quels rapprochements peut-on faire entre les résultats de ces travaux et nos propres observations ?

Dans la région, répétons-le, le microcline se développe de préférence au périmètre des grosses masses et dans les accidents de dimensions modestes, c'est-à-dire dans des zones où raisonnablement on peut admettre que le refroidissement a été relativement rapide après la mise en place des granites.

La suggestion d'Eskola et de Harker, mettant

en rapport la présence du microcline avec des phénomènes tectoniques, semble y trouver sa justification. La déformation des feldspaths, l'écrasement du quartz à un degré peu commun, dans les gneiss granitisés, roches à microcline par excellence, accusent l'action d'efforts mécaniques.

En résumé, si les travaux poursuivis au laboratoire ont précisé quelques-uns des facteurs physico-chimiques qui déterminent les propriétés cristallographiques des feldspaths potas-

siques, l'étude des roches dans leur contexte géologique les corrobore et tend à montrer qu'aux formes monoclinique et triclinique correspondent des conditions de gisement particulières.

Rappelons, pour terminer, que d'après MM. V. Marmo et F. Permingeat (1957) dans le granite d'Azegour le microcline n'accompagne qu'accessoirement l'orthose, mais il devient prépondérant dans les filons d'aplite et de porphyre quartziques qui traversent ce massif.

## BIBLIOGRAPHIE

- CAILLÈRE, S. et KRAUT, F. (1959). — *C. R.* 84<sup>e</sup> Congr. Soc. Sav., Dijon.  
 ESKOLA, P. (1952). — *Amer. J. Sci. Bowen*, vol. III, 133, 71.  
 FRIEDEL, Ch. et SARRAZIN, A. (1881). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 4, 171-75.  
 GOLDSMITH, J. R. et LAVES, F. (1954). — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5.  
 HARKER, R. I. (1954). — *Geol. Mag.*, G. B., 91, 1-19, 129-135.  
 HAUTEFEUILLE, P. (1877). — *C. R. Acad. Sci.*, 85, 952.  
 MARMO, V. et PERMINGEAT, F. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 509.

*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*  
 (1960). LXXXIII, 23-5.

## Reproduction artificielle de l'idocrase

PAR M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

**Sommaire.** — Synthèse hydrothermale de l'idocrase à 1 000 bars, 500°. Conditions de gisement. Relations avec le grenat grossulaire.

L'idocrase (ou vésuvianite) est un silicoaluminate calcique de métamorphisme. Sa composition chimique, ses propriétés, sa structure sont voisines de celles du grenat grossulaire  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , cependant on le rencontre plus rarement. Il contient souvent du bore, du fluor, toujours (OH), de sorte qu'on le considère comme un minéral de pneumatolyse. Le bore et le fluor ne sont cependant que des éléments accessoires ainsi que Ti et Mn qui s'y trouvent fréquemment. Quant à Fe<sup>2+</sup> et Mg, leurs teneurs sont très variables, de sorte que suivant les auteurs, on trouve les formules  $\text{H}_2\text{Ca}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{38}$  ou  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$ .

La reproduction artificielle de l'idocrase par voie sèche ne semble pas avoir été réalisée, même avec remplacement de OH par F. L'idocrase fondue donne un verre qui recristallise en anorthite et diopside.

Nos essais ont eu lieu dans un autoclave d'une capacité de 40 cm<sup>3</sup>. Notons que les essais en petit autoclave de 6 cm<sup>3</sup> ont échoué (sauf ceux en présence de F). Il semble donc que la quantité d'eau présente ait joué un rôle actif dans la synthèse de l'idocrase. Des essais antérieurs sur la cristallisation du grossulaire et de l'andradite avaient au contraire été effectués avec succès dans le petit autoclave.



Nous avons utilisé de la silice et de l'alumine amorphe, les carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$  et de magnésium  $4 \text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $6 \text{H}_2\text{O}$  dans les proportions stœchiométriques correspondant à la formule  $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4\text{Mg}_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$ .

A forte pression de vapeur d'eau (1 200 bars), et à 450-500°, nous avons obtenu de très beaux cristaux d'idocrase, très abondants formant des prismes quadratiques à base carrée de  $30 \mu \times 10 \mu$  environ, avec les faces  $m$  (110),  $p$  (001), parfois  $h^1$  (100), accompagnés de quelques grenats grossulaires. A pression moyenne (4-500 bars), il se



FIG. 1. — Idocrase et grossulaire.  $\times 300$ .

forme moins d'idocrase, accompagnée de diopside et d'anorthite. On en obtient encore un peu à 400° — accompagnée de beaucoup d'anorthite et de carbonates ; à 600°, l'idocrase est accompagnée surtout de pyroxène.

En présence de quelques pour cents de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , l'idocrase se forme encore, mais moins abondante. On voit sur des cristaux la troncature  $b \ 1/2$  (III). La concentration de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , qui peut atteindre 5 % de la silice, de l'alumine et des carbonates utilisés, doit rester inférieure à 2 mg par centimètre cube  $\text{H}_2\text{O}$ .

En remplaçant les carbonates par de la dolomite naturelle pulvérisée, on peut obtenir aussi de l'idocrase bien que le milieu ne soit plus en proportions stœchiométriques. En introduisant le magnésium sous forme de fluosilicate de Mg, on obtient à 450°-1 000 bars, la forme bacillaire de l'idocrase ; il n'y a plus de grenat. Enfin, en utilisant un mélange de silice, alumine,  $\text{CaCO}_3$  avec 5 % d'acide borique, à 500°-1 000 bars nous avons eu la surprise d'obtenir un mélange

d'anorthite, de grenat dont les cristaux sont très développés, atteignant  $50 \mu$  et d'idocrase montrant les faces  $h^1$ ,  $m$ ,  $p$ . Nous avons fait vérifier par analyse spectrographique que les cristaux n'étaient pas contaminés par du fer provenant de l'acier inoxydable de l'autoclave. Cette idocrase correspondrait donc à la formule  $\text{H}_2\text{Ca}_{10}\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{36}$ .

Plusieurs des produits artificiels ainsi obtenus ont été soumis à l'examen des rayons X qui ont confirmé les phases idocrase, grenat, anorthite, pyroxène.

Il est intéressant de comparer ces conditions de synthèse hydrothermale de l'idocrase aux conditions de gisement dans la nature.

Dans le métamorphisme régional, on trouve l'idocrase dans des gneiss à pyroxène, accompagnant le grossulaire ; Tilley (1927) en décrit cependant un cas dans des calcaires ayant subi un métamorphisme moyen, mais il pense que c'est un cas anormal. Harker, remarquant que l'hydroxyle fait partie du réseau de l'idocrase, pense que la pression doit conditionner sa formation. Nous avons vu que le mélange initial cristallise en idocrase presque pure lorsque l'expérience a lieu sous 1 000 bars ; cependant la température la plus favorable se situe aux environs de 500°, ce qui n'est pas très élevé.

Le mode de gisement le plus fréquent est dans les calcaires au contact du granite ou de granulite, ou en filons dans la serpentine. Les minéraux qui accompagnent alors l'idocrase sont la wollastonite, le diopside, le grenat, l'épidote, les chlorites, le sphène, tous minéraux non alcalins. Les gisements les plus typiques sont ceux des Pyrénées : l'idocrase y est le plus souvent associée au grossulaire, comme dans nos essais. Ces deux minéraux sont très voisins ; on les trouve souvent ensemble, cependant le grenat est beaucoup plus fréquent que l'idocrase. Pour quelle raison ? Il semble que la cristallisation de l'idocrase dépende étroitement de la présence des alcalis en solution, ce qui n'est pas le cas pour le grenat : nous avons constaté dans des essais antérieurs que le grossulaire, qui forme une série continue avec l'andradite  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , cristallise avec d'autant plus de Fe que le milieu est plus alcalin (1956). C'est peut-être là que se trouve l'explication des zones si nettement différenciées autour du porphyre de monzonite quartzique de Crestmore (Californie) (Burnham, 1959). On y trouve trois zones métamorphiques, une zone à monticellite, une à idocrase (et grenat), une à grenat en contact direct avec l'intrusion (sans idocrase). L'auteur pense que la



distribution zonale n'est pas en rapport avec les différences de température et pression, mais dépend de l'intensité de la métasomatose, et notamment de la variation du rapport

$$\frac{\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}}{\text{Ca} + \text{Mg}}$$

qui passe de 1,15 dans la zone à idocrase à 1,62 dans la zone à grenat. Remarquons qu'en même temps, il y a passage de teneurs en  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  de 0,09 % dans la zone à idocrase à 0,37 % dans celle à grenat. Nous avons d'ail-

leurs pu reproduire l'idocrase avec un rapport

$$\frac{\text{Si} + \text{Al}}{\text{Ca}} \quad 2$$

Il reste que nos essais ne rendent pas compte des cas très rares où l'idocrase se trouve au contact de roches alcalines (Vésuve) ou dans ces roches mêmes. On ne connaît dans le monde que cinq localités de ce type : Almunge (Quensel, 1914), Seiland (Barth, 1927), Dungannon Township, Ontario (Osborne, 1930), Fukushima (Insue et Miyashiro, 1951, Kivu (Denaeyer, 1959). L'idocrase n'a probablement pas, dans ces cas, une origine hydrothermale.

### BIBLIOGRAPHIE

BARTH, T. (1927). — *Vid. Selsk. Skr. Math. Naturv.*, Klasse LI, 60.  
 BURNHAM, C. W. (1959). — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 70, n° 7, 879-920.  
 CHRISTOPHE, M. (1956). — *Bull. Soc. fr. Minér. Cristall.*, 79, 124-8.  
 DENAEYER (1959). — *Mém. Acad. R. Sci. Col.*, 9, 2.  
 HARKER (1932). — *Metamorphism*.  
 INSUE et MIYASHIRO (1951). — *Journ. geol. Soc., Japan*, 57, 51-7.

OSBORNE, F. F. (1930). — *Amer. Journ. Sc.*, 20, 33-60.  
 QUENSEL (1914). — *Bull. Geol. Inst., Upsala*, 12, 196.  
 TILLEY, C. E. (1927). — *Geol. Mag.*, 64, 372.  
 WARREN, B. E. (1931). — *Physical Review*, 237, 1697.  
 WARREN, B. E. et MODELL, D. I. (1931). — *Zeitsch. Krist.*, 78, 422-32.

## Sur les structures isovectorielles et homométriques

PAR J. GARRIDO ET R. MUÑOZ,

Centre de Cristallographie de l'Université du Chili, Casilla 2777, Santiago (Chili).

**Sommaire.**— Dédution des conditions pour qu'étant donnée une structure on puisse en construire une autre différente avec les mêmes vecteurs interatomiques.

Étude systématique des structures isovectorielles et homométriques avec 3 et 4 atomes par maille. On trouve un seul type de structures homométriques à 3 atomes et 31 types à 4 atomes. Table des conditions entre les vecteurs et entre les facteurs atomiques pour l'existence de plusieurs solutions dans la détermination des structures.

Le problème fondamental des structures homométriques (Patterson, 1944) est, sans aucun doute, d'arriver à déterminer la probabilité d'existence de ces ambiguïtés et de trouver les conditions pour que plusieurs solutions structurales soient possibles dans chaque cas particulier. Dans toute sa généralité ( $n$  atomes quelconques par maille) le problème est passablement compliqué ; aussi n'envisagerons-nous ici que les cas où il existe un petit nombre d'atomes par maille. Malgré cette simplification, l'étude va nous permettre de déterminer quel est le genre de conditions nécessaires et nous donner la possibilité de les trouver dans des cas pratiques.

Vand (1953) dans ses tables pour la détermination directe des structures cristallines est arrivé à déduire un certain nombre de cas théoriques de structures homométriques pour le cas spécial de structures linéaires formés par un petit nombre d'atomes tous égaux. Dans le cas de 4 atomes par maille il a trouvé 4 cas d'homométrie pour des structures sans centre de symétrie et 2 cas pour les structures centrosymétriques. Le nombre de possibilités croît considérablement quand augmente le nombre d'atomes par maille ; pour des structures centrosymétriques avec 10 atomes il trouve 172 cas différents.

Il faut tenir compte que les nombres donnés par Vand n'ont aucun caractère de généralité, car il a restreint son étude au cas particulier

où les coordonnées des atomes sont des multiples de  $1/16$  d'une translation.

Nous étudions ici le cas général d'atomes quelconques placés d'une façon également quelconque à l'intérieur de la maille.

L'un de nous a montré (Garrido, 1951) que le problème de l'homométrie peut être divisé en deux étapes :

1° Conditions géométriques entre les vecteurs interatomiques qui donnent la possibilité de structures isovectorielles.

2° Relations entre les facteurs atomiques pour que les conditions d'homométrie soient satisfaites.

### Recherche des structures isovectorielles.

Étant donné un tableau de vecteurs interatomiques où chaque ligne et chaque colonne définissent la structure (ou son énantiomorphe)

$$\begin{vmatrix} 0 & \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 & \dots & \mathbf{v}_{n-1} \\ -\mathbf{v}_1 & 0 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 & \dots & \mathbf{v}_{n-1} - \mathbf{v}_1 \\ \mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 & 0 & \dots & \mathbf{v}_{n-1} - \mathbf{v}_2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\mathbf{v}_{n-1} & \dots & \dots & \dots & 0 \end{vmatrix}$$

il s'agit de chercher les tableaux différents qu'on peut former avec ces mêmes vecteurs et les conditions qu'ils doivent remplir pour que ces tableaux soient possibles.

Pour établir ces différents tableaux il suffit de considérer tous les ensembles possibles de  $n - 1$  vecteurs pris dans le tableau et d'étudier les tableaux qu'on peut former en prenant chacun de ces ensembles comme lignes fondamentales.

Le nombre de lignes fondamentales à considérer est évidemment très grand, mais il faut tenir compte que beaucoup d'ensembles définissent la même structure.

Un tableau défini à l'aide d'une ligne fondamentale doit contenir tous les vecteurs interatomiques du tableau primitif et vice versa. Le problème consiste à égaliser ces deux ensembles de vecteurs et ceci entraîne certaines conditions entre les vecteurs et conduit souvent à une impossibilité qui nous indique que la disposition des vecteurs interatomiques ne correspond pas à une structure isovectorielle.

Les conditions entre les vecteurs sont des conditions de *congruence* par rapport au groupe de translation ou d'*égalité*; dans le premier cas les structures isovectorielles sont des structures infinies et les vecteurs interatomiques doivent remplir certaines conditions liées aux périodes de translation de la maille, dans le deuxième cas les structures isovectorielles peuvent être finies.

Prenons, comme exemple, le cas d'une structure à 4 atomes, si l'origine des vecteurs est pris au centre d'un atome le tableau sera :

$$(1) \begin{vmatrix} 0 & \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_3 \\ -\mathbf{v}_1 & 0 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1 \\ -\mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 & 0 & \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2 \\ -\mathbf{v}_3 & \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_3 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3 & 0 \end{vmatrix}$$

On peut démontrer que les 9 lignes fondamentales suivantes suffisent pour définir tous les tableaux différents possibles :

$$\begin{aligned} & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2, \quad \mathbf{v}_3 \\ & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2, \quad \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \\ & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2, \quad \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1 \\ & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2, \quad -\mathbf{v}_1 \\ & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2, \quad -\mathbf{v}_3 \\ & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2, \quad \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_3 \\ & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2 \\ & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1, \quad -\mathbf{v}_2 \\ & \mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2, \quad -\mathbf{v}_1 \end{aligned}$$

En prenant la deuxième ligne comme ligne fondamentale on peut dresser le tableau suivant :

$$\begin{vmatrix} 0 & \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \\ -\mathbf{v}_1 & 0 & \mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_2 \\ -\mathbf{v}_2 & -\mathbf{v}_1 & 0 & \mathbf{v}_2 \\ \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 & -\mathbf{v}_1 & -\mathbf{v}_2 & 0 \end{vmatrix}$$

où  $\mathbf{v}_x$ ,  $\mathbf{v}_y$  et  $\mathbf{v}_z$  doivent être des vecteurs contenus dans le tableau 1; si nous faisons :

$$\mathbf{v}_x \equiv \mathbf{v}_3, \quad \mathbf{v}_y \equiv \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1 \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_z \equiv \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2$$

nous obtenons :

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_x & \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \equiv \mathbf{v}_3 \\ \mathbf{v}_y & \equiv \mathbf{v}_2 - 2\mathbf{v}_1 \equiv \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1; \quad \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \equiv \mathbf{v}_3 \\ \mathbf{v}_z & \equiv \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2 \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2; \quad \mathbf{v}_3 \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1. \end{aligned}$$

Donc cette disposition des vecteurs n'est possible que quand  $\mathbf{v}_3 \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ , mais dans ce cas le tableau obtenu et le tableau 1 sont identiques et par conséquent nous n'avons pas une structure différente de celle prise comme point de départ.

Par contre si on fait :

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_x & \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \\ \mathbf{v}_y & \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3 \\ \mathbf{v}_z & \equiv \mathbf{v}_3 \end{aligned}$$

le tableau devient :

$$(2) \begin{vmatrix} 0 & \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \\ -\mathbf{v}_1 & 0 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_3 \\ -\mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 & 0 & \mathbf{v}_3 \\ \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2 & -\mathbf{v}_3 & 0 \end{vmatrix} \quad \begin{aligned} -\mathbf{v}_3 & \equiv 2\mathbf{v}_1 \\ \mathbf{v}_3 & \equiv -\mathbf{v}_1 \end{aligned}$$

c'est-à-dire  $3\mathbf{v}_1 \equiv 0$ ;  $\mathbf{v}_1$  doit être un tiers d'une période de translation. Les conditions pour qu'un ensemble de vecteurs puisse être ordonné dans les deux tableaux différents 1 et 2 sont les suivantes :

$$3\mathbf{v}_1 \equiv 0 \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_3 \equiv -\mathbf{v}_1$$

et le tableau 1 deviendra :

$$\begin{vmatrix} 0 & \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 & -\mathbf{v}_1 \\ -\mathbf{v}_1 & 0 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_1 \\ -\mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 & 0 & -\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 \\ \mathbf{v}_1 & -\mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}_1 & 0 \end{vmatrix}$$

Chaque ensemble de conditions nécessaires pour que les vecteurs interatomiques soient susceptibles d'être ordonnés selon deux tableaux différents correspond à un nombre infini de structures différentes par spécialisation des positions des atomes.

Sur la figure 1 nous avons représenté trois paires isovectorielles différentes appartenant à un même type, car dans les trois paires on trouve les mêmes conditions entre les vecteurs interatomiques. Rien n'empêche de trouver des triplets ou des ensembles plus nombreux de structures isovectorielles entre elles.

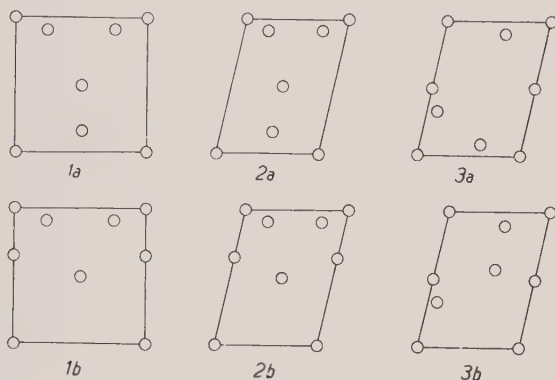


FIG. 1. — Structures isovectorielles à cinq atomes par maille.

Les structures 1a et 1b sont isovectorielles, ainsi que 2a et 2b et 3a et 3b. 1a et 2a sont des structures affines, 1b et 2b aussi.

3a et 3b sont isovectorielles avec les mêmes conditions entre les vecteurs que dans les cas 1 et 2, leurs tableaux de différences vectorielles sont les mêmes, elles correspondent au même type de structures isovectorielles.

### Recherche des structures homométriques.

Étant donnés deux tableaux différents qui définissent deux structures isovectorielles, il s'agit maintenant de déterminer quelles sont les valeurs des facteurs atomiques pour lesquelles les conditions d'homométrie sont satisfaites.

Si nous appelons  $f_0, f_2, \dots, f_{n-1}$  les facteurs atomiques des atomes d'une structure et  $f'_0, f'_1, \dots, f'_{n-1}$  les facteurs atomiques de l'isovectorielle, les conditions peuvent être exprimées par un ensemble d'équations correspondant chacune à un vecteur interatomique. Dans chaque équation on écrit d'un côté la somme des produits des paires de facteurs atomiques correspondant à ce vecteur dans la première structure et de l'autre côté la même somme des produits des paires de facteurs atomiques du même vecteur dans la structure isovectorielle.

S'il ne s'agit pas de structures avec des atomes distribués statistiquement dans des différentes positions, les mêmes valeurs  $f_0, f_1, \dots, f_{n-1}$

doivent se trouver dans la série  $f'_0, f'_1, \dots, f'_{n-1}$ . Il faut résoudre le système d'équations pour chacune des distributions possibles des atomes dans la structure isovectorielle. Ces distributions différentes donnent, en général, des solutions différentes qui nous indiquent les conditions nécessaires pour que les deux structures donnent les mêmes valeurs des facteurs de structure et par conséquent soient homométriques.

On peut arriver aussi à des relations incompatibles qui indiquent l'impossibilité de structures homométriques pour la distribution correspondante.

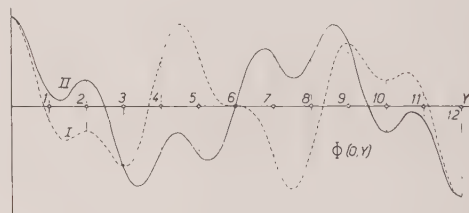
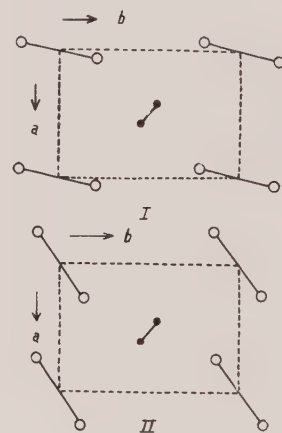


FIG. 2. — I et II représentent des structures homométriques avec 4 atomes par maille. Les cercles blancs représentent des atomes à facteur atomique double de celui des atomes représentés par des petits cercles noirs.

Les courbes de la figure 2 donnent la densité de l'espace réciproque des deux structures I et II le long d'une ligne perpendiculaire au plan oro. On peut constater que les valeurs absolues des facteurs de structure des différents plans oko sont égaux mais quelquefois de signe contraire. En dehors des nœuds du réseau réciproque les valeurs de la densité de l'espace réciproque sont différentes.

Sur la figure 2 nous avons représenté deux structures homométriques et leur espace réciproque.



### Structures homométriques avec trois atomes dans la maille.

Dans le cas des structures à trois atomes par maille, le tableau des vecteurs interatomiques est extrêmement simple, il est formé par six vecteurs disposés de la façon suivante :

$$\begin{vmatrix} 0 & \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 \\ -\mathbf{v}_1 & 0 & \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \\ -\mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2 & 0 \end{vmatrix}$$

Si on étudie systématiquement tous les cas possibles d'arrangement de ces vecteurs on arrive à une seule solution qui est donnée par les deux tableaux :

$$(a) \begin{vmatrix} 0 & \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 \\ -\mathbf{v}_1 & 0 & -\mathbf{v}_2 \\ -\mathbf{v}_2 & \mathbf{v}_2 & 0 \end{vmatrix} \quad (b) \begin{vmatrix} 0 & \mathbf{v}_1 & -\mathbf{v}_1 \\ -\mathbf{v}_1 & 0 & \mathbf{v}_2 \\ \mathbf{v}_1 & -\mathbf{v}_2 & 0 \end{vmatrix}$$

d'où on déduit facilement les conditions :

$$\mathbf{v}_2 \equiv -2\mathbf{v}_1, \quad \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \equiv -\mathbf{v}_2 \quad \text{et} \quad 5\mathbf{v}_2 \equiv 0$$

Ces deux structures possèdent trois atomes en ligne droite, cette ligne droite doit être une direction rationnelle du réseau ; l'atome placé au centre est équidistant des deux extrémités qui sont placées à une distance  $n/5$  de la période de translation dans la direction de l'assemblage ( $n = \text{nombre entier}$ ).

Les atomes des deux structures isovectorielles doivent avoir des coordonnées de la forme :

$$(a) \begin{bmatrix} 0, 0, 0 \\ m/5, n/5, p/5 \\ -m/5, -n/5, -p/5 \end{bmatrix} \quad (b) \begin{bmatrix} 0, 0, 0 \\ 2m/5, 2n/5, 2p/5 \\ -2m/5, -2n/5, -2p/5 \end{bmatrix}$$

Voyons maintenant quelles sont les conditions que les facteurs atomiques doivent remplir pour que ces structures soient homométriques. Les multiplicités des vecteurs interatomiques seront :

structure (a)                      structure (b)

vecteur  $\mathbf{v}_1$  : entre les atomes 0 et 1 ;                      0-1 et 0-2

vecteur  $\mathbf{v}_2$  : entre les atomes 0-2 et 1-2 ;                      1-2.

Les relations entre les facteurs atomiques  $f_0, f_1$  et  $f_2$  de la structure (a) et les  $f'_0, f'_1$  et  $f'_2$  de la structure (b) seront :

$$\begin{aligned} f_0 f_1 &= f'_0 f'_1 + f'_0 f'_2 \\ f_0 f_2 + f_1 f_2 &= f'_1 f'_2 \end{aligned}$$

Si on fait  $f_0, f_1$  et  $f_2$  égaux à  $f'_0, f'_1$  et  $f'_2$ , on arrive à la seule équation :

$$f_0 f_1 + f_0 f_2 = f_1 f_2$$

d'où on déduit qu'il y a deux facteurs atomiques quelconques et le troisième doit avoir une valeur déterminée fonction de ces deux autres. Par exemple si on fixe  $f_1$  et  $f_2$  le troisième  $f_0$  sera donné par la formule

$$f_0 = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2}.$$

Rien ne s'oppose à ce que  $f_1 = f_2$ .

Sur la figure 3 nous avons représenté deux paires de structures homométriques correspondantes à ce type.

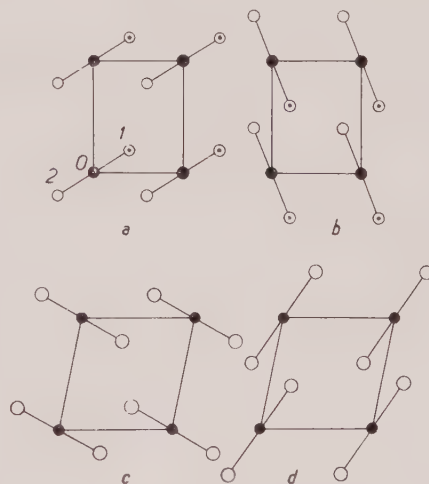


FIG. 3. — Structures homométriques à trois atomes par maille.

*a* et *b* sont homométriques et possèdent trois atomes différents. *c* et *d* sont aussi homométriques entre elles mais avec deux atomes égaux.

### Structures homométriques à quatre atomes par maille.

Nous avons étudié toutes les possibilités de formation de tableaux de différences vectorielles correspondants à des structures à quatre atomes

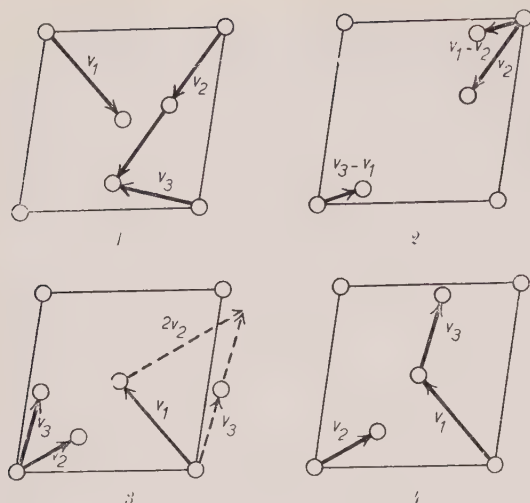


FIG. 4. — Structures isovectorielles 1 et 2 (type I) et 3-4 (type II). Tableau I.

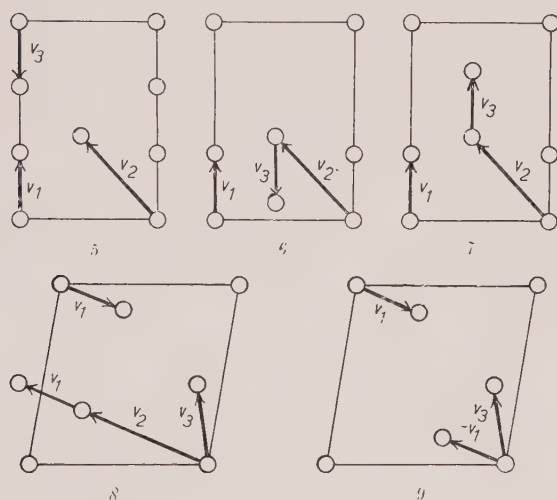


FIG. 5. — Structures isovectorielles 5, 6 et 7 (types III et IV) et 8-9 (type V).

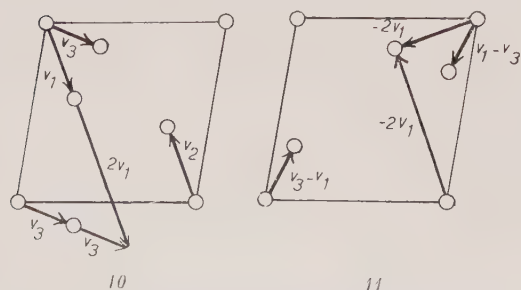


FIG. 6. — Structures isovectorielles 10 et 11 (types VII et VIII).

par maille. Après élimination de nombreux tableaux équivalents on est arrivé à 37 cas différents, chacun correspondant à un groupe de conditions nécessaires pour l'existence de plusieurs structures isovectorielles.

Les résultats de notre étude sont indiqués sur les tableaux I et II qui donnent les caractéristiques des 37 cas trouvés. De ces 37 cas il y en a 24 qui correspondent à des structures dans lesquelles les coordonnées des atomes sont toutes des sous-multiples d'une même translation du réseau, les quatre atomes qui forment le motif sont en ligne droite. Patterson dans son mémoire de 1944 avait étudié quelques cas de ce genre et il les avaient nommés *structures cyclotomiques*.

Les 13 cas restants ont été classés sur le tableau I en trois groupes, le premier groupe correspond aux structures où les conditions pour l'existence de plusieurs solutions homométriques comprennent la présence d'un vecteur sous-multiple d'une translation, un autre vecteur arbitraire et le troisième fonction de ces deux derniers. Dans un autre groupe, les structures isovectorielles peuvent être définies par un vecteur arbitraire et les deux autres vecteurs fondamentaux fonction de celui-ci. Finalement le troisième groupe correspond aux structures où tous les vecteurs sont des sous-multiples de translations du réseau, autrement dit où les coordonnées des atomes sont toutes rationnelles (mais non nécessairement les atomes en ligne droite).

Les 13 types de structures du tableau I sont numérotés à l'aide de chiffres romains, sur la colonne 2 du tableau on indique les conditions qui doivent exister entre les vecteurs fondamentaux pour qu'il soit possible de trouver une structure isovectorielle. Ces conditions sont exprimées de la façon la plus simple possible, toujours en prenant un atome de la structure comme origine des vecteurs, la formulation des conditions pour un changement d'origine est facile à déduire pour chaque cas particulier.

À côté de ces conditions nous donnons les vecteurs qui définissent les structures isovectorielles avec le type structural donné ; ces vecteurs sont exprimés en fonction des vecteurs fondamentaux qui ont servi pour définir le type. Les chiffres ordinaires placés à côté de chaque structure correspondent aux dessins des figures 4 à 9.

Dans certains cas, les relations entre les vecteurs qui définissent la structure isovectorielle sont les mêmes que celles qui existent entre les vecteurs de la structure primitive, c'est le cas I

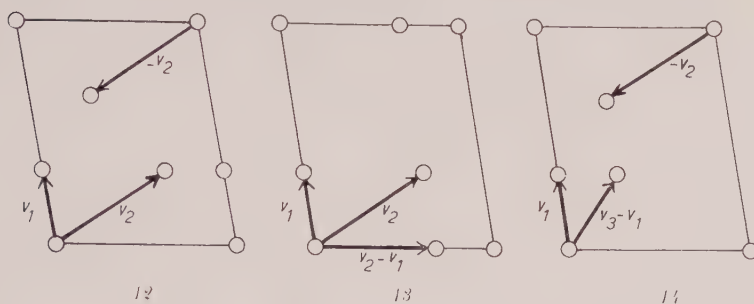


Fig. 7. — Structures isovectorielles 12, 13 et 14 (types IX et X).

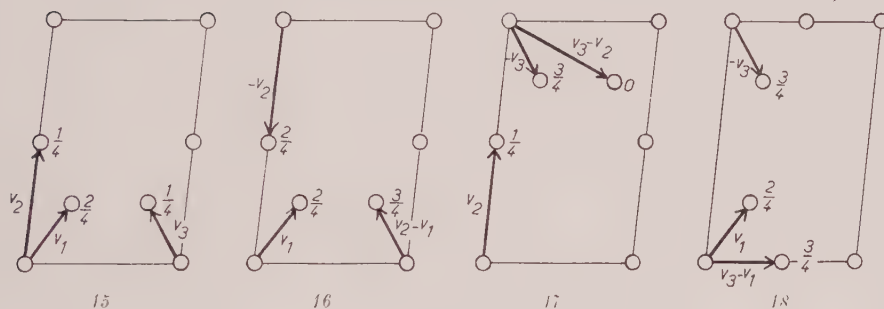


Fig. 8. — Structures isovectorielles 15, 16, 17 et 18 (type XI).

Les numéros écrits à côté des atomes donnent les coordonnées perpendiculaires au plan du dessin.

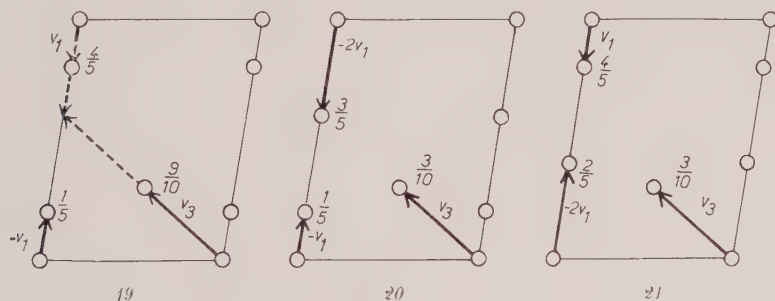


Fig. 9. — Structures isovectorielles 19, 20 et 21 (type XIII).

où les structures 1 et 2 ont des vecteurs inter-atomiques reliés entre eux par les mêmes conditions. Par contre, la structure III correspond à deux structures isovectorielles (6 et 7) et les vecteurs fondamentaux de la structure 6 ne sont pas liés entre eux par les mêmes conditions que ceux de la structure III, il y a donc lieu de considérer la structure 6 comme un type différent, ce que nous avons écrit sur le tableau comme le cas IV.

Les types V, VI, VII et VIII qui ne contiennent pas comme condition nécessaire l'existence de vecteurs sous-multiples de translations, peuvent correspondre à deux paires isovectorielles finies, des configurations moléculaires isovectorielles dont les conditions nécessaires sont indépendantes du groupe de translation (fig. 10).

Les structures cyclotomiques sont décrites sur le tableau II. Dans ces structures les coordonnées des atomes sont données par une expres-



sion de la forme  $\frac{r}{n}t$  où  $r$  et  $n$  sont des nombres entiers et  $t$  une translation quelconque du réseau. Nous classons ces structures par valeurs croissantes de  $n$  et nous avons réuni ensemble toutes celles qui sont isovectorielles. Les valeurs de  $n$  possibles sont 7, 8, 9, 11 et 13.

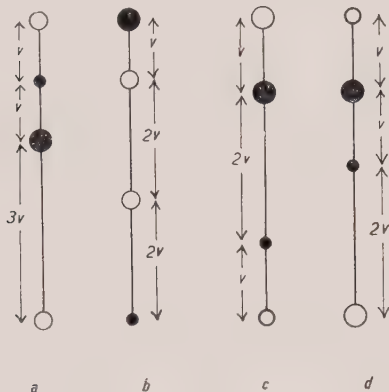


FIG. 10. — Structures isovectorielles finies.

$a$  et  $b$  correspondent aux cas 10 et 11 (types VII et VIII).  
 $c$  et  $d$  aux cas 8 et 9 (types V et VI).

Par exemple pour  $n = 7$  il y a 4 structures isovectorielles avec les atomes placés aux coordonnées :

$$\begin{aligned} &0; \quad \frac{1}{7}t; \quad \frac{3}{7}t; \quad \frac{6}{7}t \\ &0; \quad \frac{1}{7}t; \quad \frac{5}{7}t; \quad \frac{6}{7}t \\ &0; \quad \frac{1}{7}t; \quad \frac{3}{7}t; \quad \frac{4}{7}t \\ &0; \quad \frac{1}{7}t; \quad \frac{2}{7}t; \quad \frac{5}{7}t. \end{aligned}$$

Dans le cas où  $n = 8$  il y a deux groupes, un quadruplet formé par les structures C5, C6, C7 et C8 et une paire : C9 et C10.

L'existence d'atomes en ligne droite le long d'une période de translation n'est pas toujours décelable à première vue dans la maille (fig. 11).

Pour chacun de ces 37 types de structures isovectorielles nous avons étudié les conditions que doivent remplir les valeurs des  $f$  pour que l'homométrie soit possible.

Ces conditions sont données par des relations

algébriques plus ou moins compliquées que nous présentons ordonnées sur la table III. A côté de chaque ensemble de relations nous indiquons les ensembles isovectoriels correspondants.

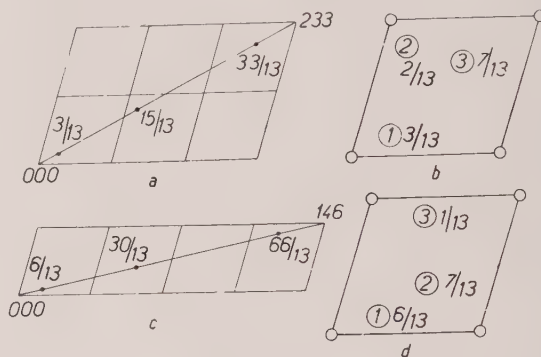


FIG. 11. — Deux structures cyclotomiques C 23 (tableau II).

$a$  : position des atomes le long de la translation [233].

$b$  : position de ces mêmes atomes à l'intérieur de la maille.

$$1: \frac{2}{13} \frac{3}{13} \frac{3}{13}; \quad 2: \frac{10}{13} \frac{2}{13} \frac{2}{13}; \quad 3: \frac{9}{13} \frac{7}{13} \frac{7}{13}.$$

$c$  : les atomes le long de la période [146].

$d$  : les mêmes atomes à l'intérieur de la maille.

$$1: \frac{1}{13} \frac{4}{13} \frac{6}{13}; \quad 2: \frac{5}{13} \frac{7}{13} \frac{7}{13}; \quad 3: \frac{11}{13} \frac{5}{13} \frac{1}{13}.$$

Nous avons trouvé 30 groupes de relations, le cas le plus simple est celui où les quatre atomes sont nécessairement égaux, il correspond aux structures cyclotomiques C23 et C24 décrites sur le tableau II. Dans certains cas tous les facteurs atomiques viennent donnés en fonction d'un seul et les conditions d'homométrie ne sont remplies que pour des relations numériques déterminées entre les  $f$ . Le cas le plus général est celui où la seule condition nécessaire est l'existence de deux facteurs atomiques égaux, les deux autres pouvant être quelconques, c'est le cas 27 du tableau III qui correspond aux paires isovectorielles 3-4, C5-C7 et C11-C13.

Certaines paires isovectorielles n'admettent aucune solution des équations entre les  $f$  et ne peuvent donner lieu à des structures homométriques que pour des distributions statistiques différentes des atomes. Dans d'autres cas une paire isovectorielle peut correspondre à plusieurs conditions correspondant à des distributions différentes des atomes, c'est le cas de la paire C9-C10 qui admet les conditions 4 et 29 du tableau III (fig. 12).

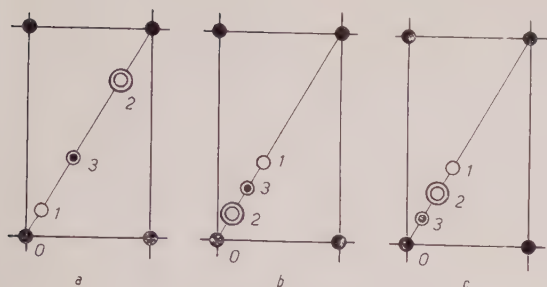


FIG. 12. — Deux distributions différentes des atomes dans la paire homométrique C 9-C 10.

a : structure du type C 9 avec quatre atomes différents.

b : les mêmes atomes dans la structure C 10.

c : une autre distribution des mêmes atomes dans la structure C 10.

Pour que les deux structures a et b soient homométriques il faut que les facteurs atomiques  $f_0, f_1, f_2$  et  $f_3$  soient reliés entre eux par la condition 4 du tableau III et pour que les distributions a et c soient homométriques la condition nécessaire est (2).

### Conclusions.

L'étude systématique des structures isovectorielles et homométriques à 3 et 4 atomes par

maille permet de conclure que les relations nécessaires entre les vecteurs et les facteurs atomiques, tout en étant des conditions spéciales, sont facilement réalisables dans des cas pratiques, surtout si on tient compte du fait que, les mesures expérimentales étant entachées d'erreurs assez importantes, il n'est pas nécessaire que ces conditions soient remplies exactement, aussi bien en ce qui concerne les coordonnées que les relations entre facteurs atomiques.

Le nombre de cas possibles augmente considérablement avec le nombre d'atomes et les conditions ne deviennent pas plus restrictives. La déduction des structures isovectorielles et homométriques à plus de 4 atomes par maille devient extrêmement fastidieuse si on veut la faire d'une façon complète. Des procédés de calcul mécanique pourraient simplifier cette déduction. Il semble néanmoins plus simple de discuter, dans chaque cas particulier, les possibilités de dresser des tableaux différents avec les vecteurs interatomiques existant dans la structure à laquelle on s'intéresse.

TABLEAU I.

### Structures isovectorielles à quatre atomes par maille.

N°	VECTEURS DONNANT LA POSITION DES ATOMES (un atome à l'origine)	VECTEURS DONNANT LA POSITION DES ATOMES DANS LES STRUCTURES ISOVECTORIELLES
Un vecteur sous-multiple d'une translation, un autre arbitraire et le 3 <sup>e</sup> fonction des deux premiers		
I	1) $2 \mathbf{v}_1 \equiv 0; \mathbf{v}_2; 2 \mathbf{v}_2$	2) $\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2$ (fig. 4)
II	3) $2 \mathbf{v}_1 \equiv 0; \mathbf{v}_2; 2 \mathbf{v}_3 \equiv \mathbf{v}_1 + 2 \mathbf{v}_2$	4) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_3$ (fig. 4)
III	5) $3 \mathbf{v}_1 \equiv 0; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_3 \equiv -\mathbf{v}_1$	6) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ 7) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$ (fig. 5)
IV	6) $3 \mathbf{v}_1 \equiv 0; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_3 \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$	5) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; -\mathbf{v}_1$ 7) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2$
Un vecteur arbitraire et les autres fonctions de celui-ci		
V	8) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2 \equiv -2 \mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3 \equiv -3 \mathbf{v}_1$	9) $\mathbf{v}_1; -\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3$ (fig. 5)
VI	9) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2 \equiv -\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3 \equiv -3 \mathbf{v}_1$	8) $\mathbf{v}_1; -2 \mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3$
VII	10) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2 \equiv -\mathbf{v}_1; 2 \mathbf{v}_3 \equiv 3 \mathbf{v}_1$	11) $\mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1; \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_3; -2 \mathbf{v}_1$ (fig. 6)
VIII	11) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2 \equiv -\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3 \equiv 4 \mathbf{v}_1$	10) $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1; \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2; 3 \mathbf{v}_1$
Tous les vecteurs sous-multiples de translations		
IX	12) $3 \mathbf{v}_1 \equiv 0; 3 \mathbf{v}_2 \equiv 0; \mathbf{v}_3 \equiv -\mathbf{v}_2$	13) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ 14) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3; \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1$ (fig. 7)
X	13) $3 \mathbf{v}_1 \equiv 0; 3 \mathbf{v}_2 \equiv 0; \mathbf{v}_3 \equiv \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$	12) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_2$ 14) $\mathbf{v}_1; -\mathbf{v}_2; \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_3$
XI	15) $4 \mathbf{v}_1 \equiv 0; 4 \mathbf{v}_2 \equiv 0; 4 \mathbf{v}_3 \equiv 0; \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}_3 \equiv 0$	16) $\mathbf{v}_1; -\mathbf{v}_2; \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ 17) $\mathbf{v}_2; \mathbf{v}_3; \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_2$ 18) $\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3; \mathbf{v}_3 - \mathbf{v}_1$ (fig. 8)
XII	19) $5 \mathbf{v}_1 \equiv 0; \mathbf{v}_2 \equiv -\mathbf{v}_1; 2 \mathbf{v}_3 \equiv 2 \mathbf{v}_1$	20) $\mathbf{v}_1; 2 \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_3$ 21) $2 \mathbf{v}_1; \mathbf{v}_2; \mathbf{v}_3$
XIII	20) $5 \mathbf{v}_1 \equiv 0; \mathbf{v}_2 \equiv -2 \mathbf{v}_1; 2 \mathbf{v}_3 \equiv 2 \mathbf{v}_1$	19) $\mathbf{v}_1; -\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3$ 21) $2 \mathbf{v}_1; -\mathbf{v}_1; \mathbf{v}_3$ (fig. 9)

TABLEAU II.

## Structures isovectorielles cyclotomiques à quatre atomes par maille.

(Tous les vecteurs sous-multiples d'une même translation  $t$ ).

$n$	N°	$r$	$n$	N°	$r$	$n$	N°	$r$
$n = 7$	C. 1	1,3,6	$n = 8$	C. 9	1,3,6	$n = 11$	C. 18	1,2,5
	C. 2	1,5,6		C. 10	1,2,3		C. 19	1,4,6
	C. 3	1,3,4	$n = 9$	C. 11	1,2,4		C. 20	2,5,6
	C. 4	1,2,5		C. 12	1,2,5		C. 21	1,3,5
$n = 8$	C. 5	1,2,5		C. 13	1,3,4		C. 22	1,3,8
	C. 6	1,2,6		C. 14	1,4,6	$n = 13$	C. 23	1,5,11
	C. 7	1,5,6		C. 15	1,4,7		C. 24	1,4,6
	C. 8	1,3,5		C. 16	2,4,5			
				C. 17	1,3,7			

TABLEAU III.

## Relations entre les facteurs atomiques dans les structures homométriques à quatre atomes par maille.

Un seul facteur atomique indépendant					
1	$f$	$f$	$f$	$f$	C.23-C.24
2	$f$	$f$	$f$	$2f$	C.5-C.8
3	$f$	$f$	$2f$	$2f$	C.14-C.15
4	$f$	$f$	$2.33f$	$2.33f$	C.9-C.10
5	$f$	$f$	$0.62f$	$1.62f$	10-11 ; C.11-C.12 ; C.11-C.13 ; C.13-C.16
6	$f$	$f$	$0.71f$	$2.42f$	C.12-C.14
7	$f$	$f$	$1.37f$	$2.37f$	C.11-C.15 ; C.15-C.16
8	$f$	$f$	$1.42f$	$3.42f$	C.15-C.16
9	$f$	$f$	$1.62f$	$2.62f$	C.12-C.14
10	$f$	$1.25f$	$2.25f$	$2.81f$	C.15-C.16
11	$f$	$1.79f$	$2.36f$	$4.14f$	C.16-C.17 ; C.11-C.13
Deux facteurs atomiques indépendants					
12	$f_1$	$f_1$	$f_1$	$f_2$	C.11-C.12
13	$f_1$	$f_1$	$f_2$	$f_2$	15-16-17-18
14	$f_1$	$f_1$	$f_2$	$f_3 = f_1 - f_2$	5-6 ; 5-7 ; C.12-C.15 ; C.13-C.15 ; C.14-C.15 ; C.14-C.17
15	$f_1$	$f_1$	$f_2$	$f_3 = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2}$	C.1-C.2 ; C.1-C.4
16	$f_1$	$f_2$	$f_2$	$f_3 = \frac{f_1^2}{f_1 + f_2}$	C.1-C.2 ; C.1-C.3
17	$f_1$	$f_1$	$f_2$	$f_3 = \frac{f_1^2}{f_2 - f_1}$	C.13-C.14 ; C.14-C.17 ; C.13-C.17



TABLEAU III. (suite).

18	$f_1 \quad f_2 \quad f_3 = 1.62 f; f_4 = 1.62 f_2$	C.11-C.12
19	$f_1 \quad f_2 \quad f_3 = f_1 + f_2; f_4 = f_1 - \frac{f_2^2}{f_1}$	8-9; C.7-C.8; C.6-C.7
20	$f_1 \quad f_2 \quad f_3 = f_1 + f_2; f_4 = \frac{f_2^2}{f_1} - f_1$	C.5-C.6
21	$f_1 \quad f_2 \quad f_3 = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2}; f_4 = \frac{f_1^2}{f_2}$	C.1-C.2; C.1-C.3; C.1-C.4
22	$f_1 \quad f_2 \quad f_3 = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2}; f_4 = f_1 \frac{f_1 + f_2}{f_2}$	C.11-C.14
23	$f_1 \quad f_2 \quad f_3 = \frac{f_2}{f_1} (2 f_1 - f_2); f_4 = \frac{f_2}{f_2 - f_1} (2 f_1 - f_2)$	C.11-C.12
24	$f_1; f_2; f_3 = \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2}; f_4 = \frac{f_1 f_2^2}{f_2^2 + f_1 f_2 - f_1^2}$	C.1-C.2; C.1-C.4
25	$f_1; f_2; f_3 = \frac{f_2^2 + f_1 f_2 - f_1^2}{f_2}; f_4 = \frac{f_2^2 + f_2 f_1 - f_1^2}{f_1 - f_2}$	C.2-C.4; C.3-C.4
26	$f_1; f_2; f_3 = \frac{f_1 + f_2}{f_2 - f_1}; f_4 = \frac{f_3}{f_3 - f_2}$	C.2-C.3-C.4
27	$f_1; f_2; f_3 = \frac{f_2^2 f_1 - f_1^2 f_2}{f_1^2 + f_1 f_2 - f_1^2}; f_4 = \frac{f_3 (f_2 - f_1)}{f_1}$	C.16-C.17
Trois facteurs atomiques indépendants		
28	$f_1 f_2 \quad f_3 \quad f_3$	3-4; C.5-C.7; C.11-C.13
29	$f_1 \quad f_2 \quad f_3; f_1 = f_1 + f_2$	C.6-C.8; 1-2
30	$f_1 \quad f_2 \quad f_3; f_1 = f_3 \frac{f_2 + f_1}{f_1 - f_2}$	C.9-C.10
31	$f_1 \quad f_2 \quad f_3 \quad f_4 = f_3 \left( \frac{f_2 - f_1}{f_2} \right)$	6-7; C.14-C.17; C.13-C.17

## BIBLIOGRAPHIE

- GARRIDO, J. (1951). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 74, 397.  
 PATTERSON, J. (1944). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 63, 195.  
 VAND, V. (1953). — *Tables for direct determination of crystals Structures*, Glasgow University, Chemistry Department.

## Contribution à l'étude des carbonates simples anhydres

PAR S. CAILLÈRE ET Th. POBEGUIN,

Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris.

**Sommaire.** — L'étude de carbonates simples anhydres nous a permis de constater que la structure de l'ion métallique, en particulier son diamètre, jouait un rôle important dans la position et le déplacement des bandes d'absorption infrarouge. De plus la configuration électronique du cation semble conditionner les températures de dissociation de ces minéraux.

La plupart des carbonates simples anhydres des métaux divalents <sup>(1)</sup> cristallisent, soit dans le système rhomboédrique, soit dans le système orthorhombique. C'est la dimension du rayon ionique de l'atome métallique qui joue le principal rôle : pour les métaux dont le rayon ionique est inférieur à 1 (0,99 exactement, dernière valeur retenue par Ahrens pour le calcium), les atomes du carbonate se placent suivant une maille rhomboédrique ; pour ceux dont le rayon ionique est supérieur à 1, les atomes du carbonate se placent suivant une maille orthorhombique ; le calcium joue le rôle d'un métal « charnière » et le carbonate de calcium cristallise dans les deux systèmes (il peut d'ailleurs également cristalliser dans le système hexagonal, sous la forme de *vatérite*).

Pour compléter une étude antérieure (Baron, Caillère, Lagrange, Pobeguine, 1959), nous avons examiné les carbonates simples des systèmes rhomboédrique et orthorhombique que nous avons pu nous procurer, la plupart d'entre eux étant des produits naturels. M. G. Baron <sup>(2)</sup> a bien voulu nous préparer, par voie de synthèse, la sphérocobaltite, car le carbonate de cobalt du commerce est un hydrocarbonate. Les carbonates anhydres de nickel et de cadmium ne peuvent être obtenus que dans des conditions très particulières et nous n'en avons pas eu à notre disposition ; quant aux carbonates de

cuivre, ils sont toujours hydratés. Nous devons encore à l'obligeance de M. Baron l'examen aux rayons X de tous les corps observés.

### ÉTUDE AUX RAYONS INFRAROUGES <sup>(1)</sup>.

Nous avons utilisé pour cette étude des spectrographes Perkin-Elmer à simple ou double faisceau avec prisme en chlorure de sodium ou en fluorure de calcium (parfois même en fluorure de lithium), nous donnant les bandes d'absorption dans la région de 5 000 à 650  $\text{cm}^{-1}$  (2 à 15  $\mu$ ). Les courbes insérées dans cette note correspondent à un appareil à double faisceau, équipé d'un prisme en  $\text{ClNa}$ , étalonné en  $\text{cm}^{-1}$  ; les spectres ont été enregistrés directement sur des poudres très fines des divers échantillons.

D'une façon générale, lorsqu'il s'agit de sels métalliques, on ne trouve pas de maxima d'absorption caractéristique du métal dans la région étudiée ; il faut observer des enregistrements dans la zone située en deçà de 250  $\text{cm}^{-1}$  (au-delà de 40  $\mu$ ) pour obtenir les bandes d'absorption de l'oxyde métallique. Entre 5 000 et 650  $\text{cm}^{-1}$ , des variations dans la position des maxima indiquent cependant l'influence du cation, mais, dans la majorité des cas, ces variations semblent plus ou moins incohérentes ; toutefois, dans les

(1) Les carbonates anhydres des métaux alcalins sont instables et n'existent pas en tant que minéraux.

(2) Chef de service à l'institut du Pétrole (Rueil).

(1) Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherches Physiques de la Sorbonne, sous la direction de M. J. Lecomte, Membre de l'Institut, Directeur de Recherches au C. N. R. S. M<sup>lle</sup> Morandat nous a beaucoup aidées pour la prise et le dépouillement des spectres.

acétyl-acétonates métalliques, les bandes se déplacent vers les basses fréquences à mesure que le poids atomique du métal augmente (Duval, Freymann et Lecomte, 1952).

Dans le cas des carbonates, on note également, dans cette région, une influence nette de l'ion métallique. Les bandes d'absorption les plus importantes, situées vers  $675\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{--}890\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,420\text{--}1\,475\text{ cm}^{-1}$ , sont dues à des vibrations internes du groupement  $\text{CO}_3$  (vibrations de déformation et vibration de valence), mais, en passant d'un métal à l'autre, leur position varie. Ces bandes se déplacent peut-être, comme dans les acétyl-acétonates, en fonction du poids du métal, toutefois, chez les carbonates, il semble que la dimension du rayon ionique joue également un rôle, et le fait est d'autant plus sensible que l'atome est plus léger : il s'agit d'un déplacement vers les basses fréquences (les grandes longueurs d'ondes) au fur et à mesure que le rayon ionique du cation augmente, déplacement manifeste surtout pour la bande de  $675\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  (vibration double dégénérée de déformation), et aussi pour une bande plus faible située vers  $1\,730\text{--}1\,830\text{ cm}^{-1}$  (vibration de combinaison). C'est ce qui nous a décidées à ranger les carbonates, sur les figures 1 et 2, selon l'ordre des rayons ioniques croissants.

Sauf dans le cas des métaux alcalino-terreux, pour lesquels toutes les bandes suivent la même loi, le phénomène est moins net en ce qui concerne la bande de  $840\text{--}890\text{ cm}^{-1}$ , dont le déplacement est faible, et celle de  $1\,420\text{--}1\,475\text{ cm}^{-1}$ , qui, large et profonde, a un maximum difficile à préciser.

Si nous considérons la position des différents métaux étudiés dans la classification de Mendéléeff, nous voyons que le déplacement suit une loi précise pour les alcalino-terreux, métaux d'une série principale, toujours divalents ; mais que des irrégularités s'observent pour les métaux dits de transition, à valences variables (Fe, Co, Mn).

La figure 1 (en abscisse les fréquences, en ordonnée la transmission) montre l'aspect des spectres des carbonates rhomboédriques. Dans le cas des carbonates orthorhombiques (fig. 2), le plomb divalent mis à part, les rayons ioniques croissent en même temps que les poids atomiques, de sorte qu'il est difficile de savoir la loi suivie par le déplacement des bandes : de toute façon, en ce qui concerne le plomb, l'influence de son poids atomique très élevé l'emporte sur celle du rayon ionique. En tout état de cause, il ressort manifestement des enregistrements que la structure intime de l'atome métallique joue

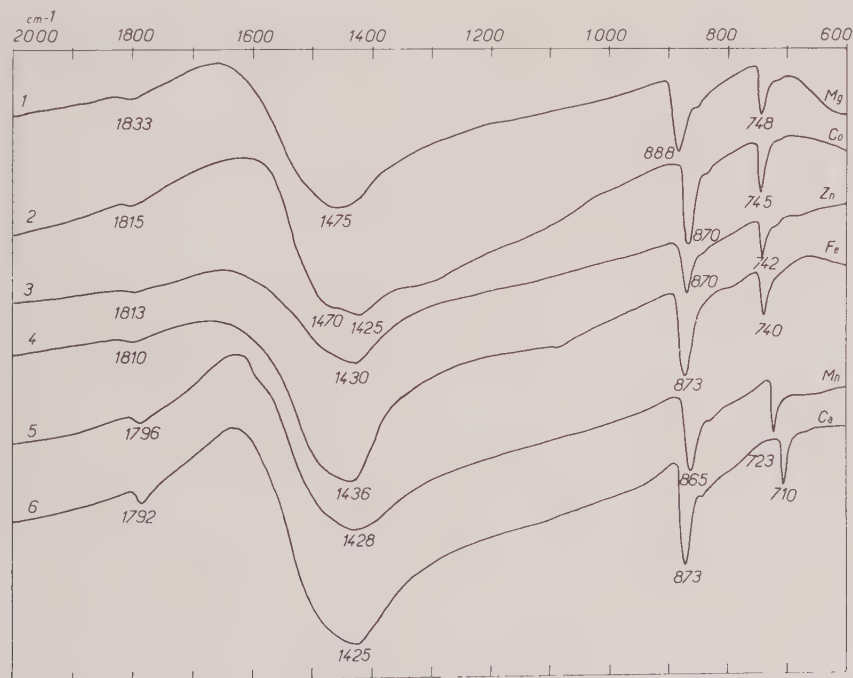


FIG. 1. — 1 : giobertite ; 2 : sphérocobaltite ; 3 : smithsonite ; 4 : sidérose ; 5 : dialogite ; 6 : calcite.



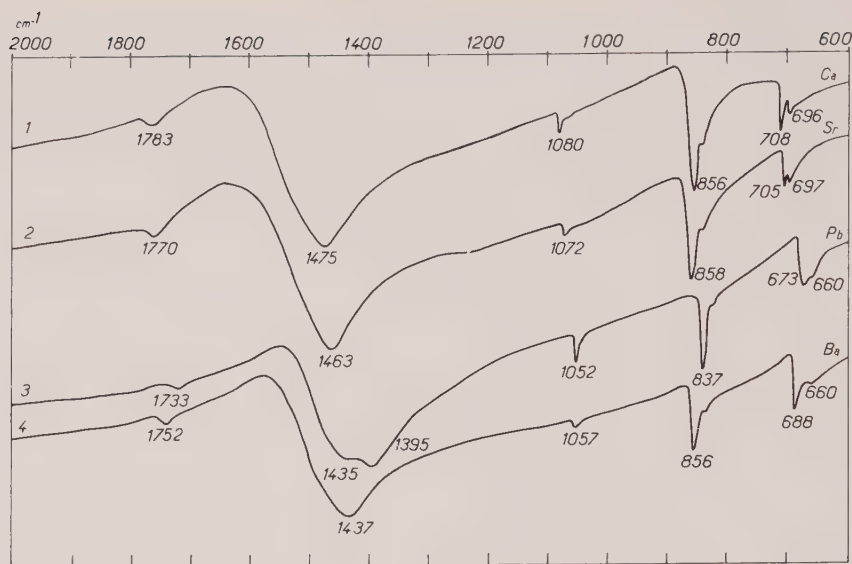


FIG. 2. — 1 : aragonite ; 2 : strontianite ; 3 : cérusite ; 4 : withérite.

un rôle dans la position et le déplacement des bandes d'absorption correspondant aux vibrations du groupement  $\text{CO}_3$ . Cette influence est plus nette dans le cas des carbonates orthorhombiques que dans celui des carbonates rhomboédriques.

#### ÉTUDE THERMIQUE <sup>(1)</sup>.

##### Analyse thermique différentielle.

Afin de compléter l'étude thermique différentielle des carbonates alcalino-terreux (Baron, Caillère, Lagrange et Pobegu, 1959), il nous a paru intéressant d'examiner, avec le dispositif précédemment utilisé fonctionnant dans l'air, l'ensemble des carbonates.

La figure 3 réunit les courbes enregistrées. Il apparaît que la smithsonite (courbe 1) se dissocie à la température la plus basse,  $370^\circ$ , tandis que la calcite (c. 5) se décompose à  $850^\circ$  <sup>(2)</sup>. Intermédiairement se placent par ordre croissant de température la sidérose, à  $380^\circ$  (c. 2), la dialogite, à  $520^\circ$  (c. 3) et la giobertite, à  $570^\circ$  (c. 4). Devant les difficultés rencontrées lors de l'interprétation des résultats obtenus par chauffage



FIG. 3. — Courbes thermiques différentielles dans l'air. 1 : smithsonite, Tha Nguyen, Tonkin, n° 108.1753 ; 2 : sidérose, Allevard, Isère, n° 117.143 ; 3 : dialogite, Vieille Aure, n° 108.707 ; 4 : giobertite, Zlatibor, Serbie, n° 132.107 ; 5 : calcite, Saint-Paul-Trois-Châteaux, Drôme, n° 109.27.

(1) Travail effectué au Laboratoire de Minéralogie du Muséum National d'Histoire Naturelle.

(2) Il ne s'agit pas ici de la température de dissociation à l'équilibre : les valeurs obtenues avec les dispositifs utilisés sont toujours inférieures.

dans l'air, et afin d'éviter l'oxydation possible des cations à valences multiples (Fe, Mn, Zn), l'analyse thermique différentielle a été faite en atmosphère contrôlée inerte (argon) dans un appareil mis au point par MM. Cl. Lévy et D. Fauquier (1959). Les courbes sont rassemblées dans la figure 4. Avec ce dispositif, la giobertite se dissocie à 520° (c. 1) et la calcite à 700° (c. 6). Notons que les températures sont plus basses que celles enregistrées dans l'air ;

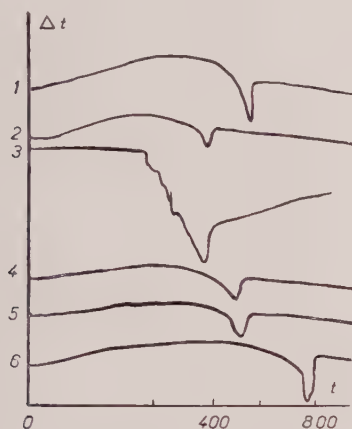


FIG. 4. — Courbes thermiques différentielles dans atmosphère d'argon. 1 : giobertite, Zlatibor, Serbie, n° 132.107 ; 2 : smithsonite, Tha Nguyen, Tonkin ; 3 : sphérocobaltite de synthèse ; 4 : dialogite, Vieille Aure, n° 108.707 ; 5 : sidérose, Allevard, Isère, n° 117.143 ; 6 : calcite, Saint-Paul-Trois-Châteaux, Drôme, n° 109.27.

ceci vient essentiellement du mode de chauffage, la température de 1000° étant atteinte avec le dispositif fonctionnant dans l'air en 1 h 30 tandis qu'il faut 7 heures avec l'appareil à atmosphère d'argon. Les autres carbonates se décomposent à des températures inférieures à celle du carbonate magnésien et se placent dans cet ordre : smithsonite (c. 2), sphérocobaltite (c. 3), dialogite (c. 4) et sidérose (c. 5), ainsi que le montre le tableau suivant, où nous avons également porté les températures de décomposition dans l'air et la valeur des rayons ioniques des différents cations.

	rayons ioniques	air	argon
Smithsonite.....	0,74	370°	360°
Sphérocobaltite.....	0,72	370°	370°
Dialogite.....	0,80	520°	400°
Sidérose.....	0,74	380°	480°
Giobertite.....	0,66	570°	520°
Calcite.....	0,99	850°	700°

L'examen de ce tableau montre que dans l'un

et l'autre cas le carbonate le moins stable est la smithsonite, tandis que la giobertite et la calcite sont les plus stables. Par contre, la sidérose se décompose avant la dialogite dans l'air, alors que le résultat inverse est obtenu dans l'argon. Nous remarquons également que les températures de dissociation des carbonates des éléments à valences multiples ne sont pas fonction du diamètre de l'ion métallique comme cela est le cas pour les carbonates alcalino-terreux.

En ce qui concerne les carbonates orthorhombiques, nous avons aussi étudié leur comportement dans l'air et en atmosphère d'argon. Nous indiquons ci-dessous les résultats obtenus.

	rayons ioniques	air	argon
Cérusite.....	1,20	320°	300°
Aragonite.....	0,99	740°	740°
Strontianite...	1,12	>1 100°	>1 100°
Withérite....	1,34	>1 200°	>1 200°

Nous constatons que le carbonate de plomb a une température de dissociation beaucoup plus basse que celle à laquelle on devait s'attendre d'après la valeur de son rayon ionique. Elle se place en effet à 320°, au-dessous de celle de l'aragonite, alors qu'elle devrait se situer entre celles de la strontianite et de la withérite.

### Étude thermopondérale.

Afin de préciser les températures de décomposition de ces minéraux, nous avons tracé leur diagramme thermique dans l'air et dans l'azote, utilisant le dispositif Chevenard. La loi de chauffe du four restant la même, les résultats en atmosphère inerte sont voisins de ceux obtenus dans l'air.

Avec les carbonates rhomboédriques, les températures classées par ordre croissant sont les suivantes :

	air	azote
Smithsonite.....	310°	325°
Sphérocobaltite.....	—	340°
Dialogite.....	355°	355°
Sidérose.....	425°	475°
Giobertite.....	425°	480°
Calcite.....	675°	700°

Si les deux séries de valeurs sont assez voisines, celles obtenues dans l'azote sont en général un peu plus élevées. Ces résultats confirment en les précisant ceux fournis par l'étude thermique différentielle. La giobertite se décompose à une température inférieure à celle de la calcite et

les autres carbonates sont tous moins stables que le composé magnésien. Par contre, les résultats fournis par l'étude thermopondérale étant plus exacts, il semble que, dans l'azote (fig. 5), la dialogite doive être considérée comme moins stable que la sidérose.

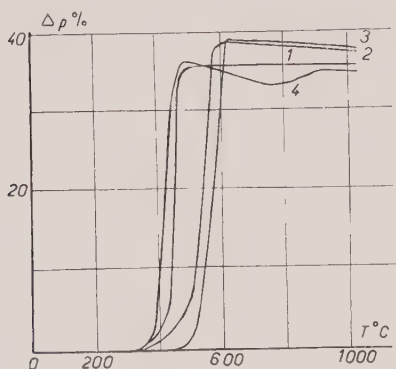


FIG. 5. — Étude thermopondérale dans atmosphère d'azote. 1 : smithsonite, Tha Nguyen, Tonkin ; 2 : dialogite, Vieille Aure, n° 108.707 ; 3 : sidérose, Allevard, Isère, n° 117.143 ; 4 : sphérocobaltite de synthèse.

L'étude comparative des diagrammes montre que, dans l'air, il se produit une oxydation faible dans le cas de la smithsonite (c. 1, fig. 6) où la perte de poids est de 34,6 % au lieu de

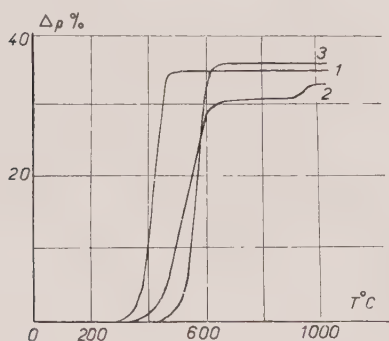


FIG. 6. — Étude thermopondérale dans l'air. 1 : smithsonite, Tha Nguyen, Tonkin, n° 108.1753 ; 2 : dialogite, Vieille Aure, n° 108.707 ; 3 : sidérose, Allevard, Isère, n° 117.143.

35,7 % ; pour la sidérose, la différence est plus sensible, 36 % au lieu de 38,4 % ; l'écart devient plus notable encore pour la dialogite, 31 % au lieu de 38,3 % (fig. 6).

En ce qui concerne les carbonates orthorhom-

biques (1), la cérusite se décompose beaucoup plus bas que les autres, dont les points de dissociation croissent de l'aragonite à la withérite, comme le montrent les résultats ci-dessous correspondant à des observations dans l'air et dans l'azote.

	air	azote
Cérusite .....		260°
Aragonite .....	645°	660°
Strontianite .....	865°	880°
Withérite .....	1 085°	975°

Il apparaît donc que, pour l'ensemble des des carbonates, la température des accidents ne dépend pas uniquement du diamètre de l'ion, comme nous avons pu le constater pour les minéraux alcalino-terreux. Cette différence de comportement peut être attribuée au fait que les ions Mg, Ca, Sr, Ba, éléments d'une série principale de la classification de Mendéléeff, ont tous la même configuration, celle des gaz rares, dans leur couche externe. Par contre, Mn, Fe, Co, Zn, qui ont des numéros atomiques voisins, font partie de séries secondaires. On sait en particulier que ces derniers présentent une moindre stabilité dans leurs sels oxygénés et c'est bien ce que nous constatons dans le cas des carbonates. En outre, cette stabilité semble fonction du nombre d'électrons dans la couche 3d. De même, il est fort probable que l'abaissement considérable de la température de décomposition de la cérusite est lié à la configuration électronique du plomb et en particulier au nombre élevé d'électrons dans les couches N et O.

Par conséquent, le comportement thermique des carbonates paraît dicté principalement par la structure du cation. Le diamètre de celui-ci intervient secondairement, la température de dissociation étant d'autant plus élevée que l'ion est plus volumineux ; cette règle n'est valable que pour des ions de même configuration : tel est le cas des métaux alcalino-terreux.

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessous l'ensemble des résultats obtenus et quelques données (poids atomiques, rayons ioniques, paramètres de la maille cristalline) permettant leur interprétation.

En résumé, comme le montre le tableau, dans le groupe des carbonates simples anhydres, l'étude de l'absorption infrarouge, de même que le comportement thermique, permettent de

(1) Les courbes thermopondérales des carbonates orthorhombiques ont été données dans la note antérieure Baron Caillère, Lagrange et Pobeguïn, 1959.



séparer nettement les types rhomboédriques des types orthorhombiques. En ce qui concerne l'infrarouge, l'influence du rayon ionique du métal conditionne le déplacement de certaines bandes caractéristiques et joue un rôle important. Par contre, la décomposition des carbo-

nates est fonction de la structure électronique des cations et semble dépendre principalement de la configuration des couches externes; le rayon ionique n'intervient que dans les métaux alcalino-terreux dont la couche électronique externe est celle des gaz rares.

	Poids atomique	Rayon ionique (Ahrens)	Paramètres	Infrarouge bande de 675-750 $\text{cm}^{-1}$	Thermobalance (dans l'azote)	Analyse thermique différentielle (dans l'argon)	
Giobertite . . . . .	24	0,66	$a = 5,85$	748	480°	520°	Mg
Sphérocobaltite . . . .	59	0,72	$a = 5,92$	745	340°	370°	Co
Smithsonite . . . . .	65	0,74	$a = 5,88$	742	325°	360°	Zn
Sidérose . . . . .	56	0,74	$a = 6,03$	740	475°	480°	Fe
Dialogite . . . . .	55	0,80	$a = 6,02$	723	355°	400°	Mn
Calcite . . . . .	40	0,99	$a = 6,42$	710	700°	700°	Ca
<hr/>							
Aragonite . . . . .	40	0,99	$\left\{ \begin{array}{l} a = 4,95 \\ b = 7,96 \\ c = 5,73 \end{array} \right.$	708	660°	740°	Ca
Strontianite . . . . .	88	1,12	$\left\{ \begin{array}{l} a = 5,13 \\ b = 8,42 \\ c = 6,09 \end{array} \right.$	705	880°	1 000°	Sr
Cérusite . . . . .	207	1,20	$\left\{ \begin{array}{l} a = 5,15 \\ b = 8,47 \\ c = 6,11 \end{array} \right.$	673	260°	300°	Pb
Withérite . . . . .	137	1,34	$\left\{ \begin{array}{l} a = 5,26 \\ b = 8,85 \\ c = 6,55 \end{array} \right.$	688	975°	< 1 200°	Ba

## BIBLIOGRAPHIE

BARON, G., CAILLÈRE, S., LAGRANGE, R. et PO-BEGUIN, Th. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 150.

DUVAL, Cl., FREYMAN, R. et LECOMTE, J. (1952).

— *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5<sup>e</sup> sér., 19, 106.

LÉVY, Cl. et FAUQUIER, D. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, xxvii.

## Sur le polymorphisme de la cyanoacétamide

PAR J. DEJACE,

Laboratoire de Cristallographie, Université de Liège, Belgique.

**Sommaire.**— La cyanoacétamide se présente sous trois formes polymorphes. L'une est triclinique, la deuxième, monoclinique, la troisième, stable à haute température seulement, est orthorhombique. Les dimensions réticulaires et les propriétés optiques de chaque forme sont données. Les transformations d'une phase à l'autre ont été étudiées au microscope polarisant à platine chauffante.

Dans le cadre d'un programme de recherches structurales concernant le groupe amide ( $\text{CONH}_2$ ), nous avons voulu étudier la structure cristalline de la cyanoacétamide ( $\text{N} \equiv \text{C}-\text{CH}_2-\text{CONH}_2$ ), molécule apparentée aux dérivés halogénés de l'acétamide qui ont fait l'objet de nos travaux précédents (1955, 1957, 1959). Nous avons remarqué que cette substance, qui, à notre connaissance, n'a jamais été étudiée du point de vue cristallographique, se présentait sous trois formes polymorphes. Le but de cette note est de décrire ces trois variétés cristallines. En premier lieu, nous caractériserons ces trois formes par leurs propriétés cristallographiques et optiques; ensuite, nous étudierons les relations entre ces formes et nous décrirons les diverses transformations d'une phase en une autre observées au microscope à platine chauffante et aux rayons X.

### A. PRÉPARATION DES TROIS FORMES.

La cristallisation d'une solution de cyanoacétamide dans l'alcool éthylique donne, suivant les conditions, divers types de cristaux. Si l'on procède par refroidissement de la solution saturée à chaud, les cristaux sont petits, mal formés, inutilisables pour les mesures sur des individus monocristallins. Par évaporation lente d'une solution saturée à froid, les cristaux sont, en général, plus gros et plus parfaits. Le plus souvent, ils appartiennent à la variété monoclinique, parfois à la variété triclinique. Il semble

bien que ce soit une impureté qui détermine l'apparition de cette dernière forme. En effet, les cristaux des premiers jets appartiennent toujours à la forme monoclinique. Les cristaux tricliniques n'apparaissent que plus tard, leur préparation n'étant pas toujours reproductible.

On a aussi observé des cristaux des trois formes déposés par sublimation. Si l'on maintient la cyanoacétamide pendant plusieurs jours à une température voisine de  $65^\circ\text{C}$ , les plaquettes monocliniques se déposent par sublimation sur le couvre-objet. Si la température est plus élevée ( $70^\circ\text{C} < t < 115^\circ\text{C}$ ), les cristaux déposés par sublimation correspondent, soit à la forme triclinique, soit à la forme orthorhombique. Enfin, lors de la solidification de la phase liquide, les cristaux aciculaires obtenus appartiennent au système orthorhombique.

### B. CYANOACÉTAMIDE TRICLINIQUE.

#### 1. Caractéristiques réticulaires.

Les paramètres  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  du réseau réciproque ont été déduits des clichés de Weissenberg à partir des distances entre les taches symétriques. Les angles  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  ont été mesurés directement au goniomètre de Babinet.

On trouve ainsi :

$$\begin{array}{ll} a^* = 0,1190 \text{ \AA}^{-1} & \alpha^* = 64^\circ 51' \\ b^* = 0,0698 \text{ \AA}^{-1} & \beta^* = 47^\circ 50' \\ c^* = 0,3077 \text{ \AA}^{-1} & \gamma^* = 85^\circ 28' \end{array}$$

Les valeurs calculées pour les paramètres du réseau réel sont :

$$\begin{aligned} a &= 11,92 \text{ \AA} \quad (11,95) & \alpha &= 120^\circ 14' \\ b &= 16,63 \text{ \AA} & \beta &= 135^\circ \quad (134^\circ) \\ c &= 5,08 \text{ \AA} \quad (5,15) & \gamma &= 72^\circ 05' \quad (71^\circ 5') \end{aligned}$$

Les valeurs entre parenthèses proviennent de mesures directes soit par la méthode du cristal tournant ( $a$  et  $c$ ), soit au moyen de la platine tournante du microscope ( $\beta$  et  $\gamma$ ). On peut estimer la précision des mesures d'axes à  $\pm 1\%$  et l'erreur absolue sur les angles à moins de  $1^\circ$ .

Le volume de la maille est  $612,9 \text{ \AA}^3$ , la masse spécifique calculée avec six molécules dans la maille est  $1,36 \text{ g/cm}^3$ , le volume moléculaire est  $102 \text{ \AA}^3$ . La densité mesurée est  $1,36$ .

Les axes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  choisis ci-dessus correspondent à des rangées visibles (intersections des trois faces existant sur le cristal) et se prêtent donc à une mesure directe facile par la méthode du cristal tournant. Les angles  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont très différents de  $90^\circ$ . On peut par un changement d'axes avoir une maille beaucoup moins oblique ; les nouveaux axes sont donnés en fonction des autres par les formules vectorielles :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}' &= \mathbf{a} - 2\mathbf{c} \\ \mathbf{b}' &= \mathbf{b} - 2\mathbf{c} \\ \mathbf{c}' &= \mathbf{c} \end{aligned}$$

Les formules de passage pour les indices de Miller sont :

$$\begin{aligned} h' &= h + 2l & h &= h' + 2l' \\ k' &= k + 2l & k &= k' + 2l' \\ l' &= -l & l &= -l'. \end{aligned}$$

Les valeurs numériques des nouveaux paramètres réticulaires sont :

$$\begin{aligned} a' &= 8,60 \text{ \AA} & \alpha' &= 97^\circ 05' \\ b' &= 14,48 \text{ \AA} & \beta' &= 101^\circ 36' \\ c' &= 5,08 \text{ \AA} & \gamma' &= 92^\circ 57' \end{aligned}$$

Les positions relatives des axes des deux systèmes sont données sur la projection stéréographique de la figure 1.

Les notations des faces observées sur le cristal deviennent :

$$\begin{aligned} (100) &\rightarrow (100) \\ (010) &\rightarrow (010) \\ (001) &\rightarrow (221) \\ (110) &\rightarrow (110) \\ (120) &\rightarrow (120). \end{aligned}$$

Les nouvelles notations des faces étant dans l'ensemble plus complexes, on a utilisé dans la suite du travail les axes  $a$   $b$   $c$ .

## 2. Diagramme de poudre.

Le diagramme de poudre a été étudié au moyen de la caméra type Guinier de construction Nonius ; les distances réticulaires sont données au tableau I, les intensités ont été estimées visuellement. On peut, à partir des paramètres réticulaires donnés ci-dessus, attribuer des indices aux premières raies du diagramme.

TABLEAU I.

$d_{obs}$	I	$d_{calc}$	$hkl$
14.1	F	14.33	010
8.43	m	8.40	100
7.05	ff	7.01	110
5.27	ff	5.25	120
4.98	f	4.94	221
4.37	FF	4.36	131
4.30	m	4.30	130
4.21	m	4.20	020
4.13	ff	4.12	210
4.03	f	4.00	130
3.97	m	3.95	210
3.85	f	3.82	241
3.80	f	3.78	141
3.68	F	{ 3.70	211
		{ 3.67	301
3.58	m	{ 3.59	021
		{ 3.58	040
		{ 3.29	230
3.27	FF	{ 3.27	311
		{ 3.25	001
3.17	m		
2.93	f		
2.85	ff		
2.83	F		
2.74	f		
2.60	f		
2.50	FF		
2.45	ff		
2.38	ff		

## 3. Faciès.

Le faciès diffère suivant l'origine du cristal (précipitation ou sublimation) :

a) Par précipitation, les cristaux sont limités par les faces (100), (010) et (001) et sont aplatis suivant (010) ; les faces sont assez irrégulières.

b) Les cristaux sublimés se présentent en plaquettes (001) ; on observe aussi les faces (100) (010) et (110) et plus rarement (120). Les faces paraissent très brillantes au microscope, mais la petite taille des cristaux (de l'ordre du dixième



de millimètre) ne permet pas de mesures goniométriques, les angles entre les arêtes limitant la face (001) ont été mesurés au moyen du microscope. Le plan (001) est un clivage facile et parfait.

#### 4. Propriétés optiques.

Les indices  $n_g$  et  $n_m$  ont été mesurés par la méthode d'immersion. L'angle  $2V$  des axes optiques a été évalué au moyen de l'oculaire micrométrique. Le troisième indice  $n_p$  a été calculé à partir de ces données. On trouve ainsi :

$$\begin{aligned} n_g &= 1.620 \\ n_m &= 1.575 \\ n_p &= 1.378 \\ 2V &= 47^\circ \quad (2E = 78^\circ) \end{aligned}$$

Le cristal est donc optiquement négatif.

Les lamelles de clivage (001) montrent la figure d'interférence d'une lame légèrement oblique ( $3^\circ$ ) à la bissectrice aiguë d'un cristal biaxe. La trace du plan des axes optiques dans (001) coïncide avec  $n_g$  et fait un angle de  $32^\circ$  avec l'axe  $a$ . L'orientation de l'ellipsoïde par rapport aux axes réticulaires est donnée en projection stéréographique à la figure 1.

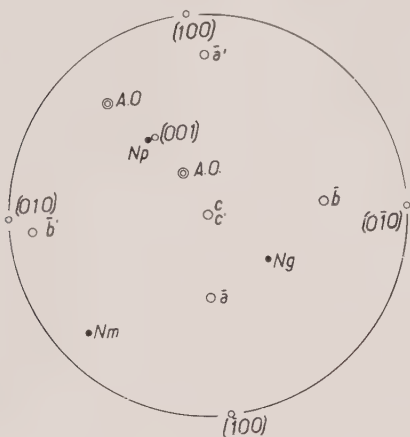


FIG 1. — Projection stéréographique montrant l'orientation relative des 2 systèmes d'axes ( $a, b, c$ ) et ( $a', b' c'$ ) et de l'ellipsoïde des indices dans la cyanoacétamide triclinique.

A titre de vérification, nous avons, au moyen d'un prisme (001), (010), mesuré deux indices sans orientation privilégiée dans l'ellipsoïde. Compte tenu de la précision des pointés au goniomètre (les faces du prisme n'étant pas parfaites), l'accord entre ces indices mesurés et les indices calculés est correct, les écarts étant de l'ordre du 0,01 (1.512 — 1.515 et 1.605 — 1.615). De

plus la direction d'extinction de la face (010), évaluée à partir des données ci-dessus, fait avec la rangée  $a$  un angle de  $5^\circ$ . L'angle expérimental étant de  $2^\circ$ , l'accord est satisfaisant.

L'ellipsoïde décrit ci-dessus est donc connu avec une bonne précision ; l'erreur sur les indices est de l'ordre de 0,005. Les erreurs angulaires sur l'orientation des indices principaux sont d'environ  $3^\circ$ .

### C. CYANOACÉTAMIDE MONOCLINIQUE.

#### 1. Caractéristiques réticulaires.

Les paramètres réticulaires ont été déterminés par la méthode du cristal oscillant puis précisés par des mesures de distances réticulaires sur les diagrammes de Weissenberg. L'angle  $\beta$  est l'angle entre les arêtes [100] et [001] mesuré avec la platine tournante du microscope.

On trouve ainsi :

$$\begin{aligned} a &= 8,95 \text{ \AA} \\ b &= 13,58 \text{ \AA} \\ c &= 7,57 \text{ \AA} \\ \beta &= 119^\circ \end{aligned}$$

Le volume de la maille est  $804,7 \text{ \AA}^3$ . Si la maille contient huit molécules, la masse spécifique calculée est  $\rho = 1,38 \text{ g/cm}^3$ . Le volume moléculaire est donc  $100,6 \text{ \AA}^3$ . La densité mesurée est 1,40.

#### 2. Diagramme de poudre.

Le diagramme de Debye-Scherrer a été étudié au moyen de la caméra « Nonius » (type Guinier)

TABLEAU II.

$d_{mes}$	I	$d_{calc}$	$hkl$
6.78	m	6.78	011
6.28	ff	6.74	200
5.11	F	6.21	111
4.72	m	5.11	021
4.25	F	4.72	120
4.15	f	4.22	112
3.90	ff	4.17	101
3.75	m	3.91	002
3.534	ff	3.78	130
3.419	ff	3.54	121
3.388	F		
3.278	FF		
3.063	m		
2.921	ff		
2.797	ff		
2.747	ff		
2.637	f		
2.618	f		

et du diffractomètre C. G. R. Il est possible, à partir du réseau décrit ci-dessus, d'attribuer des indices de Miller aux premières raies du diagramme. On est ainsi certain que la poudre étudiée correspond bien à la même forme cristalline que les monocristaux décrits ci-dessus.

Les résultats sont repris au tableau II.

### 3. Faciès.

Les cristaux sont aplatis suivant (010) ; on y observe aussi les faces (001) et le double biseau (110)-(1 $\bar{1}$ 0) et (120)-(1 $\bar{2}$ 0). Le rapport  $a : b$  déduit des mesures goniométriques sur ces faces diffère de 0,5 % du rapport calculé à partir des données de rayons X. Enfin, le plan (001) est un clivage facile et parfait. Les cristaux sublimés présentent un faciès très différent : le plan d'aplatissement est (001) et cette face (001) est limitée par les arêtes [110] et plus rarement [100].

### 4. Propriétés optiques.

Le plan d'aplatissement (010) est perpendiculaire à la bissectrice obtuse  $n_g$ . Les lamelles de clivage (001) montrent la figure d'interférence d'une lame perpendiculaire à la bissectrice aiguë d'un biaxe (cette perpendicularité est donc accidentelle et non imposée par la symétrie), le signe optique est négatif.

Les indices ont été mesurés par la méthode d'immersion. On trouve :

$$n_g = 1,612$$

$$n_a = 1,596$$

$$n_p = 1,420$$

L'angle  $2V$  calculé est  $30^\circ 18'$  ; l'angle mesuré est  $2V = 30^\circ$  ( $2E = 50^\circ$ ).

### 5. Macles.

Deux types de macles s'observent fréquemment.

1° Le plan (100) est plan de macle et en même temps, plan de jonction ; la macle présente l'aspect de la figure 2 a.

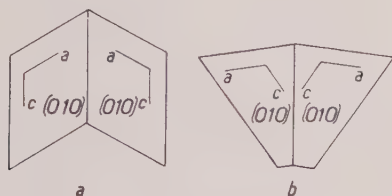


FIG. 2. — Aspect des 2 types de macles de la cyanoacétamide monoclinique.

2° Le plan (201) est plan de macle et de jonction ; la macle présente l'aspect de la figure 2 b.

Le prolongement du réseau d'un individu à l'autre est extrêmement approximatif. En effet, dans le premier cas, l'angle du plan (100) et de la rangée [201] est de  $85^\circ 57'$ , le décalage des nœuds atteint une demi-période environ après quatre mailles. Dans le second cas, l'angle entre (201) et [100] est de  $83^\circ 03'$ , le décalage atteint une demi-période pour la troisième maille déjà.

## D. CYANOACÉTAMIDE ORTHORHOMBIQUE.

### 1. Caractéristiques réticulaires.

L'axe  $a$  a été mesuré directement par la méthode du cristal oscillant, les axes  $c$  et  $b$  à partir des distances réticulaires déduites des diagrammes de Weissenberg.

Voici les résultats numériques (1) :

$$a = 4,68 \text{ \AA}$$

$$b = 13,68 \text{ \AA}$$

$$c = 6,55 \text{ \AA}$$

Le volume de la maille déduit de ces données est  $419,3 \text{ \AA}^3$  ; en admettant que la maille contient quatre molécules, la masse spécifique calculée est  $1,32 \text{ g/cm}^3$ , le volume moléculaire est  $105 \text{ \AA}^3$ . La densité mesurée est  $1,34$ .

### 2. Diagramme de poudre.

Les cristaux broyés en vue d'un diagramme de poudre se transforment rapidement et le cliché est toujours identique à celui de la forme monoclinique.

L'étude par la méthode des poudres doit donc s'effectuer dans le domaine de stabilité de la forme orthorhombique à haute température. La poudre est comprimée sur une plaquette chauffée électriquement qui remplace la lame de verre utilisée habituellement sur le diffractomètre C. G. R. La température de la plaque chauffante en fonction du courant a été déterminée grossièrement au moyen de substances à point de fusion connu déposées à côté de la substance étudiée. La température pendant l'enregistrement était de  $100^\circ \pm 10^\circ$ .

Les distances mesurées ont été corrigées de l'effet de la dilatation en utilisant un coefficient de dilatation moyen  $\alpha = 10^{-4}/^\circ \text{C}$ . L'accord avec

(1) Ce choix des axes ne respecte pas la convention classique ( $c < a < b$ ), mais permet une comparaison plus aisée des 3 formes cristallines.

les distances réticulaires calculées à partir des données des monocristaux est correct et l'on peut attribuer avec certitude des indices de Miller aux dix raies observées.

Le tableau III résume les résultats.

TABLEAU III.

$\bar{d}_{mes}$ (100°)I		$\bar{d}_{mes}$ (cor.)	$\bar{d}_{calc}$	$hkl$
6.89	F	6.84	6.84	020
4.766	f	4.728	4.730	021
4.456	f	4.420	4.429	110
3.847	m	3.816	3.806	101
3.700	F	3.671	3.668	111
3.420	m	3.393	3.421	040
3.316	FF	3.290	3.274	002
3.053	m	3.029	3.033	041
2.976	f	2.952	2.954	022
2.554	F	2.534	2.545	141

### 3. Faciès.

Les cristaux se présentent en aiguilles très allongées suivant l'axe  $a$ , de section à peu près carrée ou encore aplaties suivant (001). Nous n'avons jamais remarqué de faces terminales ni sur les cristaux obtenus par fusion ni sur ceux déposés par sublimation. Les cristaux sont très plastiques; nous avons observé à plusieurs reprises des aiguilles courbées à 90° sans traces de rupture.

### 4. Propriétés optiques.

Les trois indices de réfraction ont été mesurés par la méthode d'immersion. On trouve :

$$n_g = 1.596$$

$$n_m = 1.580$$

$$n_p = 1.404.$$

Le plan des axes optiques (010) est donc longitudinal;  $n_g$  correspond à l'axe  $a$ ,  $n_m$  à l'axe  $b$ ,  $n_p$  à l'axe  $c$ . Le cristal est optiquement négatif. L'angle des axes optiques calculé à partir des indices est  $2V = 30^\circ 5$ , la valeur mesurée au microscope est  $2V = 31^\circ$  ( $2E = 50^\circ$ ).

## E. DOMAINES DE STABILITÉ ET RELATIONS ENTRE LES PHASES.

### 1. Relation entre la forme monoclinique et la forme orthorhombique.

La forme monoclinique est stable à température ordinaire. Si l'on élève la température, elle se transforme en variété orthorhombique. Au

microscope à platine chauffante, on voit la transformation débiter en un point et se propager ensuite dans tout le cristal. En général, un monocristal monoclinique se transforme en un agrégat de petits cristaux orthorhombiques. Dans un cas seulement, nous avons observé la croissance d'un monocristal orthorhombique à partir de la forme monoclinique.

La transformation est réversible. Si on laisse pendant quelques heures à température ordinaire des aiguilles orthorhombiques (obtenues par fusion ou par sublimation), elles se transforment et le diagramme de poudre des cristaux broyés est celui de la forme monoclinique. A température ordinaire, la vitesse de transformation est faible et le mouvement des limites interphases n'est pas directement perceptible. Un monocristal orthorhombique se transforme, soit en un agrégat de cristaux monocliniques, soit en quelques gros grains visibles au microscope, plus rarement en un monocristal. Au cours de ce travail, nous n'avons pas remarqué d'orientation mutuelle des cristaux monoclinique et orthorhombique issus l'un de l'autre.

La température de transition est difficile à déterminer avec précision. En effet, au voisinage de cette température, les vitesses de transformation sont extrêmement faibles (quelques centièmes de millimètre par jour); et le phénomène est difficile à observer. La phase monoclinique grandit aux dépens de la forme orthorhombique à la température de 68°C. A 74°C, la forme orthorhombique se développe aux dépens de la forme monoclinique. Aux températures intermédiaires, aucun déplacement de la limite interphase n'est visible même après plusieurs jours d'observation.

Les formes monoclinique et orthorhombique ont chacune leur domaine de stabilité propre, ce sont donc deux formes énantiotropes.

### 2. Relation entre la forme orthorhombique et la forme triclinique.

La forme triclinique s'obtient soit par précipitation, soit par sublimation. Cette forme fond à 119°C. Lors du refroidissement après fusion complète, le liquide recristallise en aiguilles orthorhombiques. Si l'on arrête la fusion lorsqu'il reste des cristaux tricliniques, ceux-ci grandissent dans le liquide.

On observe parfois le passage à l'état solide de la phase triclinique à la phase orthorhombique. Cette transformation a lieu à des températures comprises entre 105°C et 119°C.



Signalons encore que lorsqu'on chauffe des cristaux de cyanoacétamide, des aiguilles orthorhombiques et des plaquettes tricliniques se déposent par sublimation, l'une près de l'autre. Les conditions extérieures étant identiques, il semble que seule la présence d'un germe conditionne l'apparition de l'une ou de l'autre variété.

### 3. Relation entre la forme triclinique et la forme monoclinique.

Nous n'avons jamais observé la transformation à l'état solide de la variété triclinique en variété monoclinique, ni la transformation inverse. Deux monocristaux, l'un triclinique, l'autre monoclinique laissés en contact entre deux porte-objet pendant plusieurs jours ne subissent aucune modification. Cette expérience a été répétée sans résultat positif à diverses températures comprises entre 20° et 60° C.

Un mélange de cristaux monocliniques et tricliniques a été réduit en poudre. Après plusieurs jours, le diagramme de poudre est toujours celui d'un mélange des deux formes.

Il nous est donc impossible actuellement de dire si la forme triclinique possède un domaine de stabilité propre ou si elle est instable vis-à-vis de la forme monoclinique à toutes les températures.

### 4. Comparaison des trois variétés cristallines.

La comparaison des propriétés optiques et des constantes réticulaires des trois formes de la cyanoacétamide permet de tirer quelques conclusions intéressantes concernant la structure cristalline probable de ces substances.

Dans les trois cas, le signe optique est négatif et la biréfringence du cristal est très grande : forme orthorhombique  $B = 192$ , forme monoclinique  $B = 198$ , forme triclinique  $B = 242$ .

Ces propriétés sont caractéristiques des structures stratifiées. Il est donc probable que les molécules sont groupées en couches planes comme dans les dérivés halogénés de l'acé-

mide, ces couches étant perpendiculaires à la bissectrice aiguë négative. La comparaison des constantes réticulaires des trois variétés confirme cette hypothèse. En effet, si l'on calcule la distance réticulaire du plan perpendiculaire au petit indice ( $n_x$ ) on trouve : dans la forme triclinique  $d_{001} = 3,25 \text{ \AA}$ , dans la forme monoclinique  $d_{001} = 6,60 \text{ \AA}$  et dans la forme orthorhombique  $d_{001} = 6,55 \text{ \AA}$ .

En admettant que la distance entre les couches est du même ordre de grandeur que dans les dérivés halogénés de l'acétamide, où nous avons noté une distance de 3,35 Å, on aurait donc une couche par maille dans la forme triclinique et deux couches par maille dans les deux autres formes.

Enfin, un examen rapide des intensités des taches de Bragg montre que la tache la plus intense correspond : dans la forme triclinique au plan (001), dans la forme monoclinique au plan (002), dans la forme orthorhombique au plan (002). Ceci est en plein accord avec l'hypothèse ci-dessus puisque pour ces plans parallèles aux couches de molécules, tous les atomes diffusent en concordance de phase.

Pour terminer, signalons que dans les cristaux des trois formes obtenus par sublimation, le plan correspondant aux couches moléculaires est toujours le plus développé. Dans les formes monoclinique et triclinique, le plan de clivage est parallèle aux couches de molécules et l'on doit donc s'attendre à des liaisons faibles entre ces couches.

Il semble donc que l'étude de la structure cristalline des trois variétés de cyanoacétamide pourra apporter des données intéressantes non seulement sur la structure électronique et les liaisons intramoléculaires, mais surtout sur le mécanisme de passage d'une phase à l'autre.

En terminant ce travail, nous sommes heureux de remercier M. le professeur Brasseur et M. Toussaint, agrégé, avec qui nous avons eu de fructueuses discussions, M. Jadot qui a bien voulu synthétiser pour nous les substances nécessaires à ces recherches.

### BIBLIOGRAPHIE

DEJACE, J. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 851.  
DEJACE, J. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 240.

DEJACE, J. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 12.

## La symétrie des feldspaths potassiques dans les gneiss et les granites des Pyrénées orientales

PAR G. GUITARD,

Bureau de Recherches géologiques et minières, Paris,

E. RAGUIN,

École des Mines, Paris,

ET G. SABATIER,

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Sorbonne, Paris.

**Sommaire.** — Étude par la diffraction des rayons X et l'optique de la symétrie des feldspaths potassiques de plusieurs séries gneissiques et granitiques des Pyrénées orientales (France), montrant les trois degrés de métamorphisme épizone, mésozone et catazone. Dans les gneiss du métamorphisme général on trouve de l'orthose dans la catazone ; de l'orthose et du microcline dans la mésozone. Au cours de la granitisation régionale, la nature du feldspath potassique, est liée, pour la région étudiée aux divers étages de granitisation : les granites de la catazone sont à orthose ou à microcline de faible triclinisme ; ceux de la mésozone sont à microcline fortement triclinique et ceux de l'épizone à orthose et microcline. On interprète ces résultats en admettant que le feldspath potassique cristallise toujours initialement sous forme monoclinique. Dans la catazone cette forme est stable. Dans la méso- et l'épizone, elle est métastable et tend à devenir triclinique. On discute les facteurs cinétiques qui peuvent accélérer ou, au contraire, retarder cette transformation.

Au cours des dernières années, quelques chercheurs se sont attachés à l'étude des relations qui existent entre le polymorphisme des feldspaths potassiques et leurs conditions de gisements, en particulier de la stabilité de ces formes au cours du métamorphisme et de la granitisation [Köhler (1949), Marmö (1958) et Heier (1957)].

Nous exposons les résultats d'une enquête sur la symétrie des feldspaths potassiques des gneiss et des granites hercyniens formant le substratum des terrains anciens des Pyrénées orientales (fig. 1).

Les séries métamorphiques de cette région offrent une gamme de gneiss comportant tous les degrés de métamorphisme reconnus par les géologues. On a pu distinguer (G. Guitard, 1955-1958) des gneiss « syntectoniques » contemporains du métamorphisme général (gneiss classe I) et des gneiss migmatiques plus tardifs (gneiss classe II) formés par granitisation régionale.

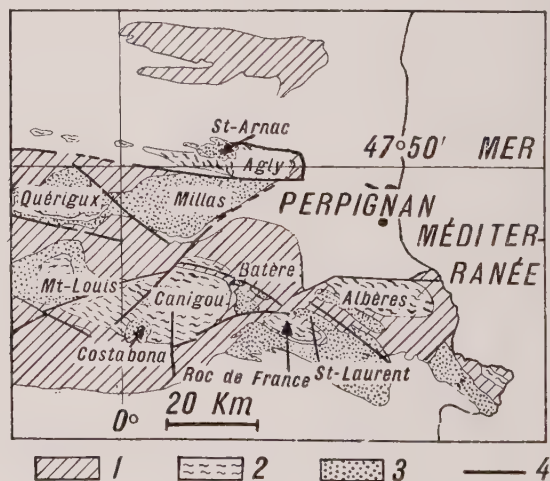


FIG. 1. — Carte schématique des massifs étudiés.

1. Paléozoïque ; 2. massifs de gneiss ; 3. massifs de granite ; 4. principales failles.

Nous avons étudié les gneiss du massif du Canigou et de la Carança qui affleurent dans la « zone axiale » et les gneiss du massif de l'Agly appartenant à la « zone nord pyrénéenne ». Les gneiss du métamorphisme général sont mésozonaux dans le Canigou, mésozonaux et catazonaux dans l'Agly. Dans ce dernier massif les gneiss appartenant au « faciès amphibolite » sont superposés aux gneiss du « faciès granulite », circonstance exceptionnelle en France (G. Guitard et E. Raguin, 1958). La formation des massifs granitiques est étroitement liée dans le temps à celles des gneiss migmatiques. On a le privilège d'avoir dans cette contrée des granites dans des conditions variées au sein des niveaux diffé-

mérer. Pour chaque massif nous nous sommes efforcés de réunir un nombre d'échantillons suffisant pour nous donner une vue d'ensemble de la symétrie des feldspaths potassiques qu'on y trouve ; toutefois l'échantillonnage n'a pas été assez serré pour mettre en évidence d'éventuelles variations régulières de cette symétrie à l'intérieur d'un même massif.

S'agissant de roches grossièrement grenues ou ocellées, l'isolement du feldspath potassique est, en règle générale, facile ; les principales impuretés sont le quartz, qui n'est pas gênant, et les plagioclases ; ces derniers sont beaucoup plus gênants, et nous avons dû renoncer à un certain nombre d'échantillons où ils étaient trop abon-

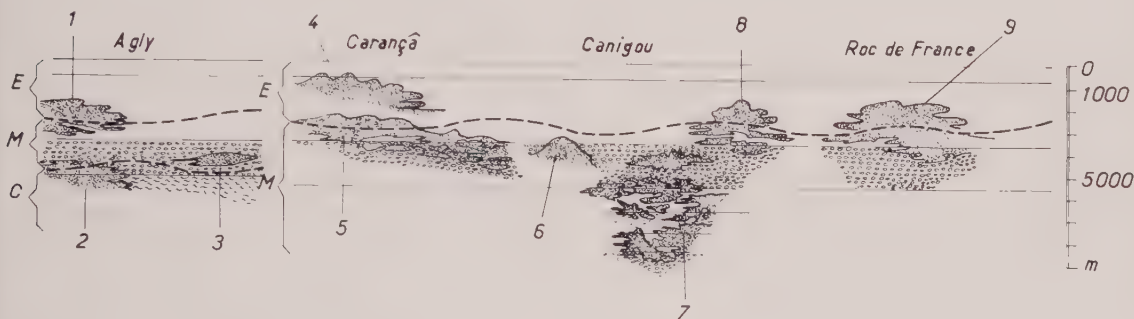


FIG. 2. — Coupe schématisée des massifs étudiés. A gauche, zone nord pyrénéenne ; à droite : zone axiale. E : épizone, M : mésozone, C : catazone.

1. Granite de Saint-Arnac ; 2. granite d'Ansignan ; 3. granite de Belesta ; 4. granite de Querigut ; 5. granite de Mont-Louis ; 6. granite de Costabonne ; 7. granite du Canigou ; 8. granite de Batère ; 9. granite de Saint-Laurent.

rents de la zonéographie métamorphique et revêtant à grande échelle des structures diverses depuis les granites diffus d'anatexis jusqu'aux granites circonscrits ou en amas stratoïdes (E. Raguin, 1940-1957, G. Guitard, 1958). La figure 2 schématise les relations géométriques entre les différentes zones de la série métamorphique et les « étages de granitisation » de la région.

#### A. MÉTHODES SUIVIES POUR FIXER LA SYMÉTRIE DES FELDSPATHS POTASSIQUES.

Pour cette étude nous avons utilisé principalement la diffraction des rayons X.

##### 1° Diffraction des rayons X.

Les feldspaths potassiques ont été séparés d'échantillons de roches prélevées au hasard à l'intérieur des massifs que nous venons d'énu-

dants, et trop finement associés au feldspath potassique, pour qu'une séparation soit possible. Au total 150 échantillons environ ont été étudiés.

Les résultats les plus complets peuvent être obtenus en étudiant la diffraction donnée par un cristal unique ; il est en particulier facile de déterminer ainsi les angles  $\alpha$  et  $\gamma$  de la maille, égaux à  $90^\circ$  pour l'orthose (1), et qui atteignent les valeurs extrêmes  $\alpha = 90^\circ 39'$  et  $\gamma = 87^\circ 47'$  pour le microcline le « plus triclinique » dit microcline maximum. Ces méthodes sont malheureusement longues, et difficiles à appliquer au grand nombre d'échantillons étudiés. Aussi nous sommes-nous bornés à enregistrer au diffractographe à compteur Geiger le diagramme de poudre de chaque feldspath en utilisant suivant la suggestion de J. R. Goldschmidt et F. Laves (1954) la séparation des deux raies  $131$  et  $1\bar{3}1$

(1) Dans la suite nous continuerons de désigner conventionnellement sous le nom d'orthose le feldspath potassique monoclinique.



comme mesure conventionnelle du triclinisme. Si  $\Delta_0$  est la différence des espacements réticulaires  $d_{131} - d_{1\bar{1}1} = 0,08 \text{ kX}$  pour le microcline maximum, et  $\Delta$  la même différence pour un

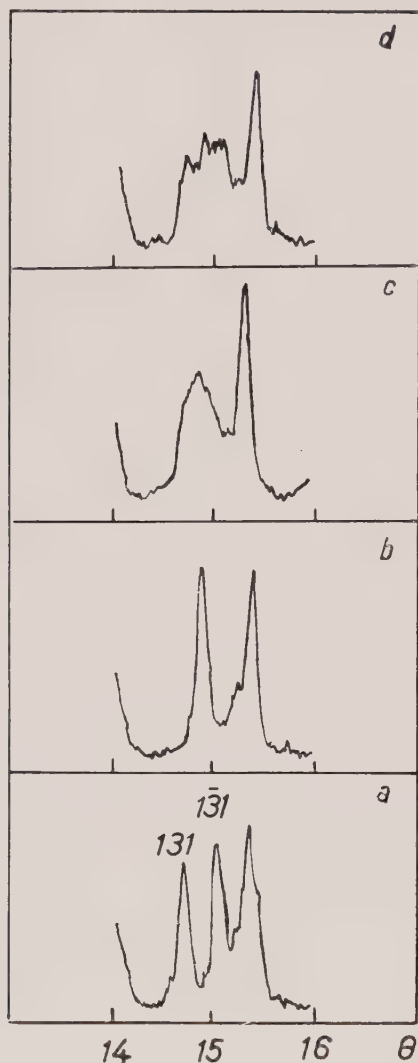


FIG. 3. — Types de diffractogrammes obtenus (CuKz cuivre).

*a* : microcline très triclinique ( $P = 80$ ) ; *b* : orthose monoclinique ( $P = 0$ ) ; *c* : microcline faiblement triclinique ( $P = 40$ ) ; *d* : mélange d'un matériel mono- et triclinique.

échantillon donné, nous avons pris comme « pourcentage de triclinisme » de cet échantillon  $P = \Delta/\Delta_0 \times 100$ . Ce sont les nombres qui figurent dans les tableaux des pages suivantes.

Pour des feldspaths franchement tricliniques

( $P > 50$ ), l'écartement des deux réflexions est nettement supérieur à la largeur instrumentale des raies (fig. 3 *a*) ; dans ce cas, la mesure exacte de  $P$  ne pose pas de problème. Pour l'orthose on observe une réflexion unique et la largeur de la raie correspondante est la largeur instrumentale ; dans ce cas  $P = 0$  (fig. 3 *b*). Pour des valeurs de  $P$  comprises entre 15 et 50 les deux réflexions donnent une raie unique, mais dont la largeur est supérieure à la largeur instrumentale (fig. 3 *c*) ; dans ce cas  $P$  peut encore être évalué, quoique avec moins de précision que dans les cas précédents. Enfin si  $0 \ll P < 15$  l'élargissement de la raie est tout juste perceptible et nous avons porté dans nos tableaux la mention : raie élargie (r. e.). Dans quelques cas à la place d'une ou deux raies, on observe une bande dont la largeur est comparable à l'écartement des deux réflexions données par un microcline de triclinisme élevé (fig. 3 *d*) ; dans ce cas il faut admettre qu'à côté d'un tel microcline, il existe un autre feldspath potassique, monoclinique, ou de faible triclinisme. La coexistence dans un même échantillon de feldspath de pourcentages de triclinisme différents est indiqué dans nos tableaux par la mention MT (monotriclinique).

## 2° Les méthodes optiques :

Bien que les résultats obtenus par les méthodes optiques ne fassent pas spécialement l'objet de travail, signalons cependant que nous disposons de plusieurs centaines de lames minces sur les gneiss et les granites de la région. Les feldspaths potassiques à macle « quadrillée » qui se distinguent au simple examen microscopique sont évidemment tricliniques. Afin de déterminer la nature des feldspaths non quadrillés nous avons systématiquement utilisé la mesure directe de  $2V$  à l'aide de la platine théodolite Bordet-Nomarski et réuni plusieurs centaines de mesures sous forme d'histogrammes qui seront publiés dans la thèse de l'un de nous (G. G.). Sur la base de la valeur de  $2V$  on a pu distinguer deux groupes de feldspaths potassiques : le premier avec  $65^\circ > 2V > 45^\circ$  n'est pas quadrillé, le second avec  $90^\circ > 2V > 70^\circ$  est quadrillé ou non ; d'après l'étude diffractométrique, le premier groupe correspond aux feldspaths monocliniques ou très faiblement tricliniques et le second aux feldspaths franchement tricliniques. Pour préciser la symétrie optique de ces deux groupes nous avons déterminé dans certains cas les coordonnées des élé-

ments cristallographiques par rapport aux axes  $n_o$ ,  $n_m$  et  $n_o$  de l'ellipsoïde des indices (cf. ci-dessous).

## B. RÉSULTATS.

### 1° Symétrie des feldspaths potassiques dans les gneiss syntectoniques du métamorphisme général.

a) dans la zone nord-pyrénéenne, le métamorphisme général est mésozonal et catazonal. Nous avons examiné dans le massif de l'Agly, les gneiss de Belesta au sommet et les gneiss de Caramany à la base de la série (G. Guitard et E. Raguin, 1958). Dans la classification récente de Fyfe, Turner et Verhogen (1958), les gneiss de Belesta appartiennent au faciès « amphibolite-almandin » et comprennent, en superposition, les deux sous-faciès « staurotide-quartz » et « sillimanite-almandin ». Par une zone de transition on passe en concordance aux gneiss de Caramany sous-jacents à hypersthène et grenat dont le faciès correspond au « faciès granulite » d'Eskola ou « faciès des gneiss à hypersthène » de Korjinski.

Dans le tableau n° 1 on a consigné les valeurs du triclinisme P de 31 feldspaths prélevés dans les « yeux » des gneiss du massif de l'Agly. L'orthose franchement monoclinique  $P = 0$  ou montrant un léger élargissement de la raie (131) existe exclusivement dans la majeure partie des gneiss. Les feldspaths tricliniques n'existent que dans la zone supérieure des « gneiss de Belesta ».

Gneiss de Belesta :

mésosone  $P = 70-70-65$

catazone  $P = 0-0-10-0-0-0-0-0-0-(r. e.)-0-(r. e.)-0-(r. e.)-0-0$ .

Gneiss de Caramany :

catazone  $P = 0-0-0-0-0-0-0-0-0-(r. e.)-0-0-0-(r. e.)-0$ .

TABLEAU 1 : Gneiss de l'Agly.

b) dans la zone axiale, le métamorphisme général est mésozonal. Nous avons étudié les gneiss stratiformes du Canigou et de la Carança (G. Guitard, 1953-1958) compris entre deux ensembles de micaschistes à andalousite-staurotide-almandin et cordiérite dont le degré de métamorphisme exprimé en terme de faciès correspond au faciès « amphibole-almandin » (sous-faciès « staurotide-quartz »).

Dans le tableau n° 2, nous avons consigné les

valeurs du triclinisme P de 52 feldspaths potassiques constituant les « yeux » des gneiss ocellés du Canigou pour trois catégories de ces gneiss  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$  (dans l'ordre de leur superposition de haut en bas). Comme nous disposons de suffisamment de résultats, nous les avons groupés sous forme d'histogramme dans la figure 3.

Gneiss  $G_1$  :

$$P = 40-85-65-70-85-70-75-30-m + t.$$

Gneiss  $G_2$  :

$$P = 55-90-70-80-80-85-65-80-90-60-90-80-30-90-80-70-80-90-80-65-60-85-90-85-80-40-25-75-0-80-90-80-50-0-65-65-80-65-50-70-m + t - m + t.$$

Gneiss  $G_3$  :

$$P = 0-90.$$

TABLEAU 2 : Gneiss du Canigou et de la Carança (mésozone).

Les résultats obtenus sont très différents des précédents. Il existe une importante proportion de microclines à fort triclinisme ; de plus des microclines de triclinisme intermédiaire présentent toutes les valeurs de P comprises entre l'orthose et le microcline maximum. Enfin trois déterminations montrent le mélange de matériel triclinique et monoclinique dans le même échantillon. Rappelons qu'une étude optique (G. Guitard, 1955), effectuée à l'aide de la platine théodolite, a montré que pour ces feldspaths

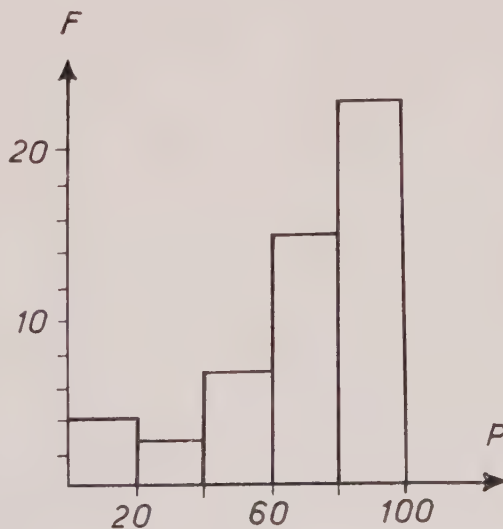


FIG. 4. — Fréquence des divers types de microcline dans les gneiss du massif du Canigou.

l'angle de la perpendiculaire à (010) avec  $n_m$  varie de 20 à 30°. Dans ce même travail, une étude sur 35 feldspaths a montré que pour 21 d'entre eux les coordonnées des plans de clivage (001) et (010) par rapport aux axes principaux  $n_g$ ,  $n_m$  et  $n_p$  de l'ellipsoïde étaient sensiblement celles correspondant au microcline « type » des diagrammes de Nikitin (1933), pour 12 ces valeurs correspondent à celles de « microclines intermédiaires », enfin pour 2 d'entre elles, elles correspondent à celles de « l'orthose sodique ».

Ces résultats s'accordent assez bien avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. Sur 52 feldspaths examinés, 23 ont un triclinisme compris entre 100 et 80 et approchent du « microcline maximum », 25 sont des « microclines intermédiaires » avec un triclinisme compris entre 80 et 20, enfin 4 feldspaths sont franchement monocliniques, et la présence de l'orthose se trouve ainsi confirmée.

c) *Symétrie des feldspaths potassiques dans les gneiss migmatiques et les granites.*

Des phénomènes de granitisation régionale, d'aspect polymorphe et d'intensité variable, se sont manifestés aux divers étages de la série métamorphique dans des conditions généralement tardi et post-tectoniques, c'est-à-dire après le métamorphisme général. Il s'est alors formé des massifs granitiques de type circonscrit localisés surtout dans les étages superficiels et des massifs de granite « d'anatexie » et de migmatite mis en place dans les étages profonds, certains massifs ayant d'ailleurs des caractères intermédiaires par leur type et par leur position géométrique (E. Raguin, 1938-1957, G. Guitard, 1955-58). L'étude de la symétrie des feldspaths potassiques au moyen des rayons X, dans les divers massifs de granite ou de migmatite, a fourni les résultats consignés dans le tableau n° 3.

1. — Les granites profonds de la zone nord-pyrénéenne, de type granite d'anatexie, mis en place dans la catazone, tardi ou post-tectoniques sont à *orthose ou à microcline de faible triclinisme* (P varie de 0 à 30).

2. — Les granites profonds de la zone axiale du type granite d'anatexie mis en place dans la mésozone, tardi ou post-tectonique et les migmatites associées sont à *microcline de fort triclinisme* et ce caractère se retrouve par l'étude de la symétrie optique (G. Guitard, 1955). Il en est de même des granites post-tectoniques de type circonscrit en position intermédiaire entre les granites profonds et les granites superficiels également encaissés dans des terrains mésozonaux.

3. — Dans tous les cas, les granites superficiels de type circonscrit, post-tectoniques, mis en place dans l'épizone ou à cheval sur l'épizone et la partie supérieure de la mésozone sont à *orthose ou à orthose et microcline*, ce dernier de triclinisme variable. Dans ce type de granite, certains échantillons sont formés d'un mélange d'orthose et de microcline.

Granites de la catazone du massif de l'Agly.

Granite d'Ansignan I :

P = 30-0-0-0-15-0 :

Granite de Belesta I :

P = 0-0-0-0-0-10.

Granites et migmatites mésozone du massif du Canigou.

Granite de Vernet-Castell I :

P = 85-80-85-85-90-80-80.

Granite de Costabonne III :

P = 90-90-80-80-70-80-80.

Granites à cheval sur mésozone supérieure et épizone.

Granite de Mont-Louis II :

P = 95-90-85-90-90-85.

Granite de Saint-Laurent III :

P = 0-0-0-0-0-0.

Granite de Batère III :

P = 60-m + t-m + t.

Granite de Saint-Arnac III :

P = 0-75-55-85.

Granite de Quérigut III :

P = 0-90-90-65-0-95-25-95-m + t-m + t.

I = Granites d'anatexie.

III = Granites circonscrits.

II = Granites de type intermédiaire entre I et III.

TABLEAU 3 : **Granites et migmatites.**

### C) INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

#### 1° **Faits généraux servant de base à l'interprétation de nos observations.**

Il faudrait, avant tout, connaître quel est le « pourcentage de triclinisme » du feldspath potassique se trouvant à l'équilibre dans des conditions de pression et de température variées. Il s'en faut de beaucoup que nous connaissions la solution de ce problème, que nous ne pouvons qu'approcher à l'aide de quelques données générales que nous résumerons brièvement.

Nous ne savons rien de précis de l'influence de la pression. Tout au plus peut-on attendre que cette variable ne joue qu'un faible rôle en raison de la différence insignifiante des densités de l'orthose et du microcline.



Nos connaissances sont un peu meilleures en ce qui concerne l'influence de la température. La présence constante de la sanidine dans les laves, donne à penser que le champ de stabilité de la forme monoclinique se situe à haute température. La transformation, au laboratoire, du microcline en orthose à des températures supérieures à 500° C (Goldsmith, J. R. et Laves, P., 1954) vient confirmer cette vue. Nous admettons donc que l'orthose est stable à haute température, le microcline à basse température. Si l'on admet que le « pourcentage de triclinisme » est lié au degré d'ordre des atomes de silicium et aluminium dans la structure (Barth, T. W., 1934 ; Bailey, S. W. et Taylor, W. H., 1955 ; Ferguson, R. B., Traill, R. J. et Taylor, W. H., 1958), il est naturel de supposer qu'il existe un champ de stabilité pour les feldspaths de triclinisme intermédiaire se situant à des températures intermédiaires, comme cela est connu pour de nombreux alliages qui peuvent être désordonnés, partiellement ordonnés ou complètement ordonnés selon la température.

Enfin, il est possible que la présence d'albite en solution solide dans le feldspath potassique puisse modifier les domaines de stabilité des diverses formes ; mais en l'absence d'indication précise sur ce sujet, il est difficile d'en estimer l'importance.

Si nous connaissons si mal les domaines de stabilité des feldspaths potassiques, c'est que ces minéraux ne tendent vers leur état d'équilibre qu'avec une extrême lenteur. On peut dire qu'au laboratoire la persistance d'états métastables est la règle ; il n'est pas interdit de penser que ces états sont fréquents dans la nature (Laffitte, P., 1957). Pour accélérer la réalisation de l'équilibre au laboratoire on ne connaît jusqu'ici qu'un moyen : *faire agir l'eau sous pression*. Ainsi la conversion du microcline en orthose, sensible déjà à 500° C en présence d'eau, ne peut être réalisée à sec qu'au-dessus de 1 000° C. Bien que l'on sache que l'eau favorise la mobilité des atomes de silicium et d'aluminium à l'intérieur des cristaux de feldspath (J. Wyart et G. Sabatier, 1958) le mécanisme exact de son action demeure mystérieux.

Enfin un fait de grande portée, qu'on ne saurait négliger, est la fréquence du microcline « quadrillé ». F. Laves (1950) a montré que cette macle ne s'explique bien que si l'on suppose que le microcline a d'abord cristallisé sous forme d'orthose ; cette hypothèse est en accord avec la morphologie des cristaux qui, bien que tricliniques, ont souvent un habitus monoclinique.

Il ne faudrait cependant pas en conclure que le microcline « quadrillé » a d'abord cristallisé dans le champ de stabilité de l'orthose. On connaît, en effet, de nombreux exemples où un cristal atteint son état d'équilibre, à température et pression constantes, en passant par l'intermédiaire d'une forme métastable. Dans le cas des feldspaths potassiques si longs à s'équilibrer, le fait ne doit pas surprendre. D'innombrables observations au laboratoire ont d'ailleurs montré que le feldspath potassique cristallise sous la forme d'orthose dans les conditions les plus variées, alors que le microcline n'a pu être reproduit jusqu'ici que par le moyen détourné de réactions d'échange d'ions (J. Wyart et G. Sabatier, 1956). Nous admettons donc que l'orthose est probablement la première forme sous laquelle cristallise tout feldspath potassique, sauf pour les microclines authigènes des roches sédimentaires, formés à très basse température, qui possèdent des macles et une morphologie particulières (Baskin, 1956).

## 2° Répartition de l'orthose et des microclines dans les gneiss du métamorphisme général.

a) Dans *le massif de l'Agly* le feldspath potassique de la catazone est l'orthose ; on la rencontre dans le domaine du « faciès granulite » (gneiss de Caramany) et la partie du domaine du « faciès amphibolite » qui correspond au « sous-faciès sillimanite-almandin » (gneiss de Bélesta). Le microcline apparaît dans la mésozone, c'est-à-dire dans les gneiss du faciès amphibolite de bas degré correspondant au « sous-faciès staurotide-quartz ». Ces résultats sont en accord avec les idées classiques de Grubenmann (1904) et s'accordent bien avec ceux, plus récents, de Heier (1957) pour les gneiss de la Norvège méridionale. Par leur pourcentage de triclinisme les microclines de la mésozone sont des « microclines intermédiaires » mais nous ne disposons pas d'assez de mesures pour savoir si cela caractérise la zone supérieure des gneiss de Bélesta ou si, comme dans le Canigou, les microclines ont un triclinisme variable.

b) Dans *les massifs du Canigou et de la Caramça* les feldspaths étudiés ont pris naissance dans un milieu mésozonal typique (sous-faciès staurotide-quartz) ; ils possèdent une symétrie très variable ; si le microcline fortement triclinique domine, il existe de l'orthose, et les feldspaths potassiques peuvent avoir tous les degrés de symétrie entre l'orthose et le micro-

cline « maximum ». De plus les diverses catégories de feldspaths potassiques, classées selon leur symétrie, ont une distribution tout à fait erratique à l'intérieur de la formation gneissique, et il y a même, parfois, coexistence de feldspaths potassiques mono- et tricliniques dans le même œil feldspathique. Tous ces faits conduisent à penser que la « feldspathisation » présente des caractères « hors d'équilibre » (P. Laffitte, 1957), comme si l'inversion orthose  $\rightarrow$  microcline s'était trouvée arrêtée et figée à des stades successifs.

Ce déséquilibre peut être expliqué au moyen de diverses hypothèses :

— l'orthose préexistait dans la série métamorphique antérieurement au métamorphisme général. Des nouvelles conditions thermodynamiques imposées par le métamorphisme ont rendu possible sa transformation en microcline et la majeure partie de l'orthose s'est alors transformée. Dans le cas du Canigou on peut éliminer la reprise d'un ancien bâti de gneiss à orthose par le métamorphisme général ainsi que la recristallisation d'un ancien massif de granite à orthose lors du métamorphisme (orthogneiss). En effet, les feldspaths des gneiss œillés sont souvent des porphyroblastes dont la croissance est synchrone du métamorphisme général. Cependant certains types de gneiss œillés se sont formés par recristallisation de niveaux riches en tufs volcaniques (G. Guitard, 1958) susceptibles de renfermer des cristaux de sanidine. On peut donc penser que les orthoses existant dans les gneiss du Canigou sont des reliques de sanidine.

— L'orthose a cristallisé comme forme métastable pendant le métamorphisme général puis s'est transformée en microcline parce qu'elle se trouvait dans le champ de stabilité du feldspath triclinique. Mais la transformation n'a pas été complète et il y a persistance des formes métastables représentées par un peu d'orthose et d'abondants feldspaths de triclinisme intermédiaire. La fréquence de la macle quadrillée dans les porphyroblastes de microcline laissant à penser que beaucoup de ces derniers dérivent d'une forme monoclinique, vient à l'appui de cette hypothèse.

En conclusion, au cours du métamorphisme général l'orthose a cristallisé comme forme stable dans la catazone et le microcline comme forme stable dans la mésozone. Mais la cristallisation du microcline s'est généralement effectuée en passant par une forme monoclinique métastable qui peut persister comme telle. L'orthose peut donc se rencontrer jusque dans la

mésozone supérieure correspondant au faciès amphibolite de bas degré.

### 3° Répartition de l'orthose et des microclines dans les massifs de granite et de migmatite.

Dans le territoire étudié la symétrie du feldspath potassique dans ces massifs paraît être liée à leur position bathymétrique dans la série métamorphique, ce qui souligne une étroite solidarité entre métamorphisme et granitisation considérés comme deux épisodes successifs d'un même cycle orogénique.

a) *Les granites et les migmatites mis en place dans la catazone* sont à orthose ou à microcline de faible triclinisme. La symétrie du feldspath potassique y est la même que celle des gneiss syntectoniques encaissants, ce qui suggère une certaine analogie des conditions thermodynamiques dans les deux milieux, et une marge chronologique étroite entre la formation des gneiss et celle des granites.

b) *Les granites et les migmatites de la mésozone* sont généralement à microcline fortement triclinique. Au microscope ces feldspaths sont nettement « quadrillés », peu ou pas perthitiques. De plus, on n'observe jamais la coexistence de l'orthose et du microcline dans une même plage feldspathique, comme cela est fréquent, nous le verrons, dans les massifs de granite supercrustaux. Ces observations tendent à prouver que l'inversion orthose  $\rightarrow$  microcline est complète dans les granites de la mésozone.

Là encore la symétrie du feldspath potassique est en gros la même dans les granites et dans les gneiss syntectoniques encaissants. Cependant la persistance de l'orthose et de microclines faiblement tricliniques dans les gneiss montre une certaine différence entre les deux milieux, plus marquée que dans la catazone.

c) *Les granites supercrustaux* sont caractérisés par la symétrie variable de leurs feldspaths potassiques non seulement d'un massif à l'autre mais aussi dans un même massif. Les deux formes mono et tricliniques peuvent coexister dans une même plage feldspathique comme cela a été constaté par diffractométrie des rayons X (tableau n° 3) et par l'examen microscopique. La figure 5 représente une plage de feldspath potassique du granite de Batère dont les parties quadrillées sont du microcline ( $-2V \simeq 85^\circ$ ) et les parties unies sont de l'orthose ( $-2V \simeq 60^\circ$ ). Ces faits ont été souvent signalés dans ce type de granite, en particulier par M. Gysin (1956-1957).



Notons que ces granites sont franchement « dysharmoniques » au sens proposé par M. Walton (1955) puisque au cours du métamorphisme



Fig. 5. — Plage feldspathique du granite de Batère, montrant l'association, à l'échelle microscopique de l'orthose et du microcline. Échelle : 1 petite division = 10 microns.

épizonal des terrains encaissants, il ne se forme pas d'ordinaire de feldspath potassique.

\* \* \*

En résumé, qu'il s'agisse des gneiss ou des granites, on constate, dans la catazone, la présence d'orthose, qui paraît être, dans ces conditions, la forme stable du feldspath potassique ; dans les étages supérieurs on rencontre à la fois l'orthose et des microclines de triclinisme varié, et tout suggère dans ces niveaux la persistance d'états métastables ; la nature des feldspaths potassiques dépendra alors essentiellement des facteurs susceptibles d'agir sur la cinétique de la transformation orthose  $\rightarrow$  microcline. Nous évoquerons, pour terminer, le rôle que pourraient jouer certains de ces facteurs.

a) *La température.* — En principe la vitesse de la transformation orthose  $\rightarrow$  microcline doit croître avec la température tant que l'on reste dans le domaine de stabilité du microcline. Pour les granites à microcline des zones profondes (mésosome) l'équilibre est réalisé. En effet, on n'y observe qu'une seule forme de feldspath potassique : le microcline de fort triclinisme à « quadrillage » franc qui implique probablement le passage préalable par de l'orthose métastable. Pour un tel granite (granite de Costabonne) la température de mise en place est de l'ordre de 400-500°C selon G. Guitard et P. Laffitte (1959)

qui ont utilisé divers géothermomètres et ont appliqué les résultats de P. Laffitte (1958) sur la propagation de la chaleur dans les roches autour d'une source chaude. Dans les gneiss et dans les granites des zones superficielles les états métastables persistent puisque ces massifs sont caractérisés par la coexistence de l'orthose et de microclines à triclinisme variable. Dans le cas des granites superficiels, il semble que la température de mise en place ait été du même ordre de grandeur que celle des granites mésosomaux si l'on en juge par les associations de minéraux développés dans les auréoles de contact, mais le refroidissement a été plus rapide.

b) *Les contraintes et les mouvements tectoniques.* — L'influence des contraintes a été invoquée par Brauns (1891) comme facteur favorisant la formation du microcline. L'école autrichienne, en particulier Köhler (1949), a particulièrement insisté sur l'efficacité de ce facteur. Néanmoins, il ne semble pas que celui-ci ait eu un rôle déterminant dans la région étudiée. Ainsi les gneiss syntectoniques du métamorphisme général qui portent la trace de déformations intenses (linéation accusée, traces de déformations para et post-cristallines dans les cristaux) sont restés des gneiss à orthose dans la catazone. Soulignons d'ailleurs la fréquence de l'orthose dans les gneiss du « faciès granulite » de nombreuses régions du globe qui sont souvent des roches extrêmement tectonisées.

De plus, les gneiss et les granites à microclines quadrillés ont une structure et un mode de gisement qui évoquent une formation en régime essentiellement statique.

c) *Influence de la teneur en Na des feldspaths potassiques.* — Le rôle de la teneur en Na des feldspaths potassiques lors de la transformation orthose  $\rightarrow$  microcline a été souligné par Mackenzie (1954). Dans le microcline « maximum » la quantité de feldspath Na en solution solide est faible et ne dépasserait pas 7,5 %. De fait, l'analyse chimique d'un microcline quadrillé non perthitique et très pur, provenant de la zone de contact méridionale du granite de Querigut, caractérisé par une valeur de  $P = 88$  a permis d'établir les pourcentages suivants : microcline = 92 % ; albite = 6,6 % ; anorthite = 0,8 % (Autran et Guitard, 1957). De tels microclines peuvent se former directement à partir d'orthoses pauvres en Na, ou bien à partir d'orthoses sodiques, mais après expulsion préalable du Na sous forme de perthite. Le premier processus peut être invoqué pour expliquer l'universalité du microcline quadrillé non perthitique ou peu per-



thitique dans les migmatites et les granites mis en place dans la mésozone. Le second processus a probablement joué lors de l'inversion orthose  $\rightarrow$  microcline dans les gneiss oëillés du Canigou, car les feldspaths potassiques sont souvent des microperthites en veines et taches. Dans les granites superficiels, l'impuissance à expulser le Na, pourrait expliquer la paresse de la transformation orthose-microcline.

d) *Influence de la présence d'eau.* — Nous avons déjà évoqué l'importance de l'eau sur la cinétique de la réaction orthose  $\rightleftharpoons$  microcline.

L'intervention de l'eau est souvent évidente lors de la phase finale de consolidation des massifs granitiques et elle est responsable d'une partie des phénomènes que l'on désigne sous le nom d'endométasomatose (cf. E. Raguin, 1957). Dans les granites et les migmatites de la mésozone des Pyrénées orientales le microcline quadrillé existe exclusivement, ce qui suppose l'intervention d'un facteur d'inversion particulièrement efficace. Or un trait majeur de la pétrogénèse de ces formations est la présence abondante d'eau (agissant peut-être sous la forme particulièrement active d'ions OH) ; la séricitisation, la muscovitisation et la saussuritisation des plagioclases y sont très marquées et les effets

d'aureoles, qui sont à grande échelle, s'accompagnent de la production abondante de muscovite ainsi que d'autres minéraux hydroxylés (épidotes, idocrase, chlorites, etc...). Il en est de même dans les gneiss oëillés du Canigou où la séricitisation des plagioclases acides est un phénomène constant.

Le retard à la prise d'équilibre pour les feldspaths potassiques des granites de l'épizone pourrait provenir en partie d'une moindre efficacité de l'eau dégagée précocement ou au contraire d'un rythme de cristallisation accélérée de la roche empêchant l'action de l'eau.

Quant aux granites et gneiss de la catazone, l'action de l'eau y est vraisemblablement réduite à peu de chose, en particulier dans les roches du « faciès granulite ».

En conclusion nous avons esquissé l'action de quelques facteurs possibles de l'évolution des feldspaths potassiques des gneiss et granites pyrénéens. En réalité, les facteurs sont nombreux et divers. Il ne paraît pas possible actuellement de trier un ou deux d'entre eux comme facteurs efficaces de façon dominante. Il se peut que, suivant les cas, l'un ou l'autre soit réellement le plus efficace mais ne le soit pas universellement.

## BIBLIOGRAPHIE

- AUTRAN, A. et GUITARD, G. (1957). — *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 7, 245.
- BAILEY, L. W. et TAYLOR, W. H. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 621.
- BARTH, T. W. (1934). — *Ann. J. Sci. ter.*, 5, 27, 273.
- BASKIN, Y. (1956). — *J. geol.*, U. S. A., 64, 132.
- BRAUNS, R. (1891). — *Die optische Anomalien der Krystalle*, Leipzig.
- FERGUSON, R. B., TRAILL, R. J. et TAYLOR, W. H. (1958). — *Acta Cryst.*, 11, 331.
- FYFE, TURNER, F. J. et VERHOGEN, J. (1958). — *Geol. Soc. Ann.*, mémoire 73.
- GOLDSMITH, J. R. et LAVES, F. (1954). — *Géochim. Acta*, n° 5, 1 et n° 6, 100.
- GRUBENMANN (1904). — *Die Kristallinen Schiefer*, Borntraeger, Berlin.
- GUITARD, G. (1955). — *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 5, 441.
- GUITARD, G. (1958). — *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (6), 8, 825.
- GUITARD, G. et LAFFITTE, P. (1959). — *Science de la Terre*, Nancy (sous presse).
- GUITARD, G. et RAGUIN, E. (1958). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 247, 2385.
- GYSIN, M. (1956). — *Arch. Sci.*, Genève, 9, n° 3.
- HEIER, K. S. (1957). — *J. Geol.*, U. S. A., 65, 468.
- KOHLER (1949). — *J. Geol.*, U. S. A., 57, 592.
- LAVES, F. (1950). — *J. Geol.*, U. S. A., 58, n° 5, 548.
- LAVES, F. (1952). — *J. Geol.*, U. S. A., 60, n° 5.
- LAFFITTE, P. (1957). — *Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes métallifères*, Masson, Paris.
- LAFFITTE, P. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 147.
- MACKENZIE, S. (1954). — *Mineral. mag.*, G. B., 30, 354.
- MARMÖ, W. (1958). — *Amer. J. Sci.*, 256, 360.
- NIKITIN (1933). — *Miner. petrog. mitt.*, 44.
- RAGUIN, E. (1938). — *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 8, 11.
- (1949). — *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 19, 181.
- (1957). — *La géologie du granite*, Masson, Paris.
- WALTON, M. (1955). — *Amer. J. Sci.*, 253, 1.
- WYART, J. et SABATIER, G. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 574.
- WYART, J. et SABATIER, G. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 223.

# Effet des radiations sur les propriétés électriques et optiques du fluorure de lithium

## I. — CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE MONOCRISTAUX DE FLUORURE DE LITHIUM NON IRRADIÉ

PAR P. BERGÉ.

Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

**Sommaire.**—La conductibilité électrique de LiF est mesurée entre l'ambiante et 560°C. Les résultats peuvent s'interpréter en admettant la présence de lacunes induites par des impuretés divalentes. L'énergie libre de liaison entre l'impureté et la lacune induite est 0,7-0,8 eV, l'énergie de mobilité 0,7 eV, ce qui est en accord avec les résultats antérieurs.

La résistivité à température ambiante du LiF monocristallin de qualité courante est de l'ordre de  $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Pour cette raison, et du fait de la forme massive des échantillons, la méthode de mesure classique à quatre électrodes est inutilisable.

Nous avons utilisé une méthode d'opposition (fig. 1). L'échantillon est un parallélépipède. Une face est portée à un potentiel déterminé  $V_p$ ; l'autre, flottante, est ramenée au potentiel de la terre par opposition d'une contre-tension  $V_l$ , appliquée à travers une résistance étalonée  $R_c$ .

Un montage électrométrique (type Derveaux ACC2-PCC2) permet de maintenir le point milieu constamment au potentiel de la terre, tout en assurant la lecture de la tension  $V_l$ .

La résistivité sera définie à condition que le champ électrique  $\vec{E}$

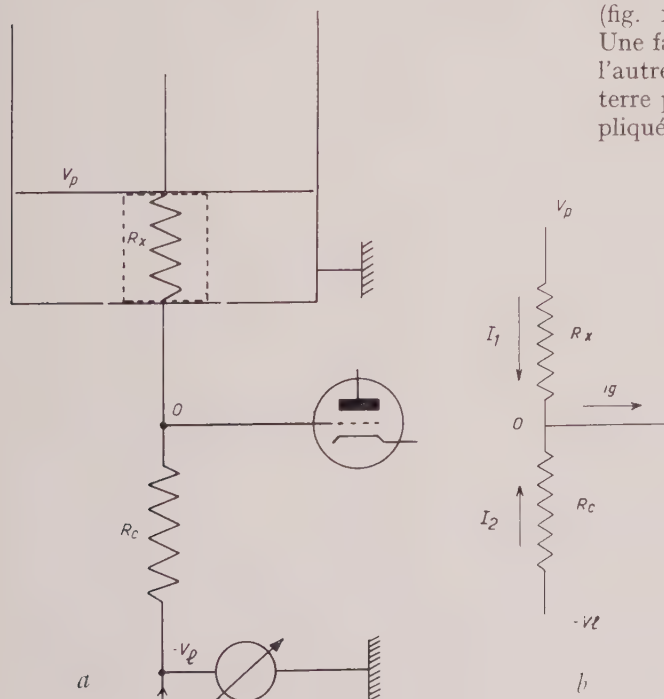


FIG. 1. — a : Schéma électrique de l'électromètre.

$V_p$  : tension du plateau supérieur (pile);  
 $R_x$  : résistance équivalente du cristal;  $O$  : point de tension 0 (grille du tube électromètre);  $R_c$  : résistance de charge de l'électromètre;  $V_l$  : contre-tension de l'amplificateur.

b : Conventions pour les courants et les tensions.

soit constant dans l'échantillon. Les deux faces de contact doivent être des équipotentiels, ce qui est assuré par métallisation superficielle. Le montage mécanique (fig. 2) comporte un anneau de garde au potentiel de la terre qui assure le parallélisme des lignes de force entre les deux plateaux, donc dans l'échantillon.

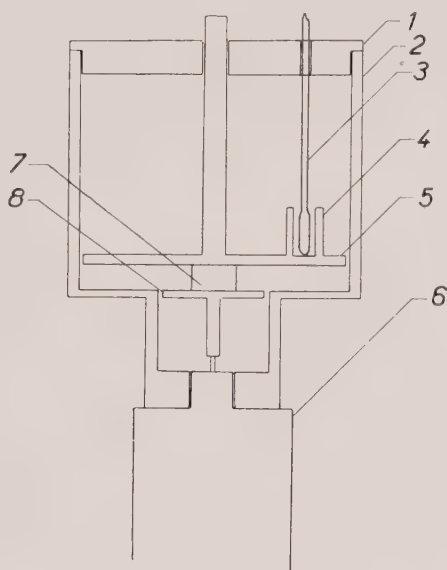


Fig. 2. — Principe du montage mécanique de l'électromètre fonctionnant autour de la température ambiante.

1 : disque en plexiglass ; 2 : pot métallique ; 3 : thermomètre au  $1/10^{\circ}$  ; 4 : auget ; 5 : plateau supérieur ; 6 : tête de l'électromètre ; 7 : cristal ; 8 : plateau inférieur.

En appliquant la loi de Kirchhoff au point o, on peut écrire

$$I_1 + I_2 = i_g$$

$i_g$  étant le courant de grille du tube électromètre.

On tire :

$$\frac{V_p}{R_r} - \frac{V_l}{R_c} = i_g.$$

Le courant de grille ne dépend que du tube électromètre et pas des tensions appliquées. En pratique, il n'intervient que pour  $R_r > 10^{15} \Omega$ . On peut le déterminer et appliquer la correction. Il est plus simple de faire deux mesures en inversant la tension  $V_p$ . On a alors immédiatement

$$R_r = \frac{\frac{V_p}{V_l + V_l'} \times R_c}{2}$$

$V_l$  et  $V_l'$  étant en valeur absolue les deux lectures correspondant à  $+V_p$  et  $-V_p$ .

Les échantillons utilisés sont des lames monocristallines d'environ  $1 \text{ cm}^2$  de section et  $1 \text{ mm}$  d'épaisseur obtenues par clivage suivant les  $\{100\}$ . On recouvre les deux grandes faces d'une couche de quelques milliers d'Å d'or par évaporation sous vide. Les faces latérales sont alors clivées à nouveau et l'échantillon conservé à l'abri de l'humidité.

Pour vérifier que la conductibilité de surface est négligeable par rapport à la conductibilité dans la masse, nous avons mesuré successivement la résistance d'une lamelle et des différents fragments obtenus à partir d'elle par de nouveaux clivages. La figure 3 montre que la résistance est bien proportionnelle à  $1/S$ .

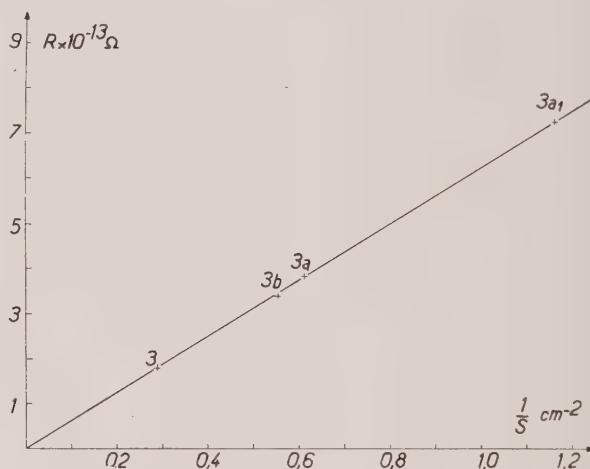


Fig. 3. — Vérification de la loi  $R = (\rho l) \times \frac{1}{S}$ .

L'échantillon initial 3 a été clivé en deux échantillons 3 a et 3 b et l'échantillon 3 a clivé en 3 a<sub>1</sub>.

D'autre part, cette résistance est ohmique comme le montre la figure 4.

Des mesures on peut donc réellement tirer la conductivité des échantillons de LiF par la relation classique

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{S} \times \frac{1}{R}$$

Entre  $10^{\circ} \text{C}$  et  $150^{\circ} \text{C}$  la température est mesurée avec un thermomètre au  $1/10^{\circ}$  plongeant dans un auget métallique solidaire du plateau supérieur (fig. 2) et rempli d'huile de vaseline pour assurer le contact thermique.



De 10° à 50° C on maintient la température du montage électrométrique (fig. 2) en équilibre

Pour aller jusqu'à 150°, l'ensemble mécanique : plateaux, anneau de garde, pot, cristal, est inclus

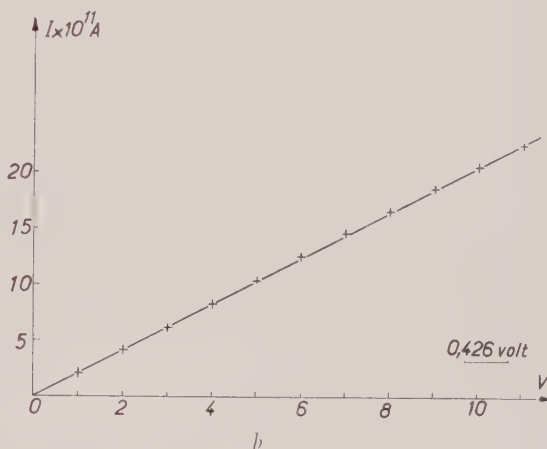
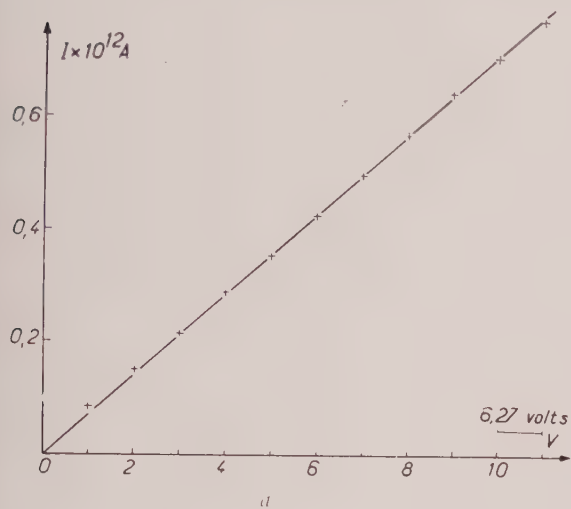


FIG. 4. — Vérification de la loi d'Ohm  $V = Ri$ .

*a* : à la température ambiante. Une unité V vaut 6,27 volts ; *b* : à 100°. Une unité V vaut 0,426 volts.

avec la température du laboratoire qu'on chauffe très progressivement.

dans une enceinte massive chauffée électriquement et la tête électromètre reliée à distance par une descente coaxiale à capacité négligeable, est maintenue à température constante par une circulation d'eau (fig. 5).

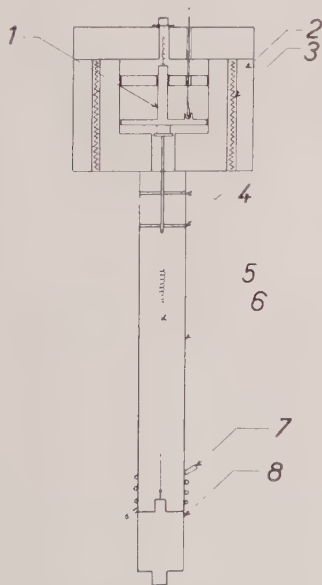


FIG. 5. — Principe du montage mécanique de l'électromètre fonctionnant jusqu'à 150° C.

1 : montage mécanique de la figure 2 ; 2 : entourag massif en aluminium ; 3 : résistances de chauffe ; 4 : disques de Teflon ; 5 : fil d'acier de  $\varnothing$  3/10 mm ; 6 : tube de blindage ; 7 : serpent de refroidissement ; 8 : tête de l'électromètre.

### Résultats.

Les monocristaux provenant de Harshaw et du Laboratoire National d'essais du C. N. A. M. (M. Koerbert) ont à 20° C, une conductibilité comprise entre  $10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  ce qui semble indiquer que le mode de préparation et la qualité des produits de départ sont comparables dans les deux cas.

La figure 6 donne l'évolution de la conductibilité en fonction de la température. Tous les échantillons ont une énergie d'activation de  $1,10 \pm 0,05 \text{ eV}$  jusqu'à 130°.

Au-delà de cette température la conductibilité est suffisamment élevée pour être mesurée directement sur un ohmmètre électronique Lemouzy avec un montage mécanique simple (fig. 7).

Les courbes ( $\log \sigma, \frac{1}{T}$ ) s'incurvent à plus haute température et se raccordent progressivement à une nouvelle région d'énergie d'acti-

vation unique de 0,7 à 0,65 eV (fig. 8), en accord avec les résultats antérieurs de Haven (1950).

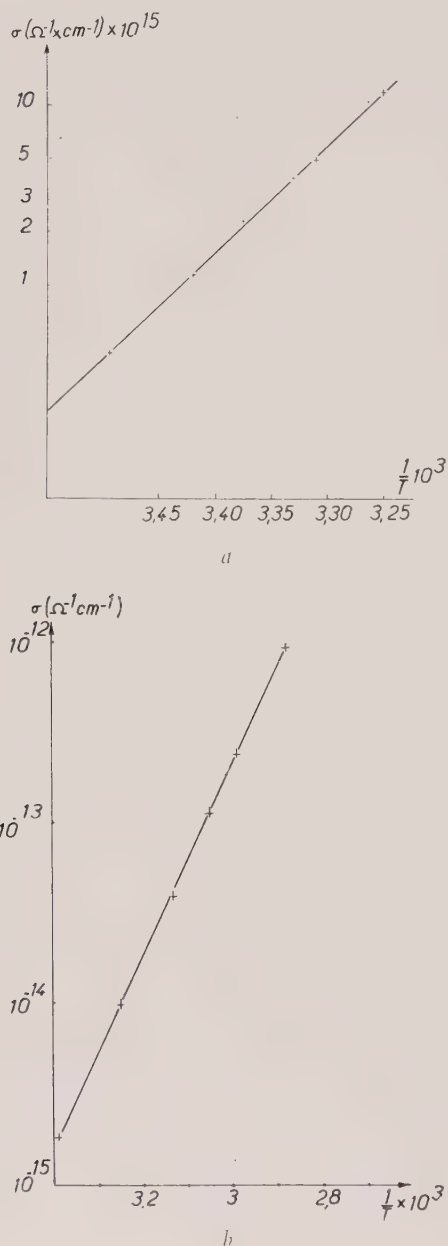


FIG. 6. — a : Variation de la conductivité en fonction de la température au voisinage de l'ambiante.  
Les mesures ont été effectuées grâce au montage de la figure 2.

b : Variation de la conductivité en fonction de la température de 20° à 75° C.

Les mesures ont été effectuées grâce au montage de la figure 5.

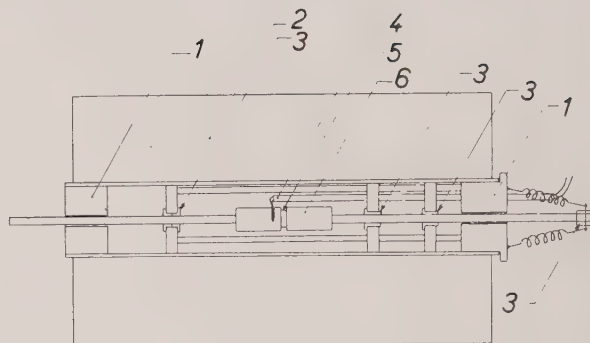


FIG. 7. — Montage mécanique pour hautes températures.

1 : bouchons ; 2 : four ; 3 : isolateurs en stéatite ; 4 : thermocouple ; 5 : échantillon ; 6 : électrodes en acier inox.

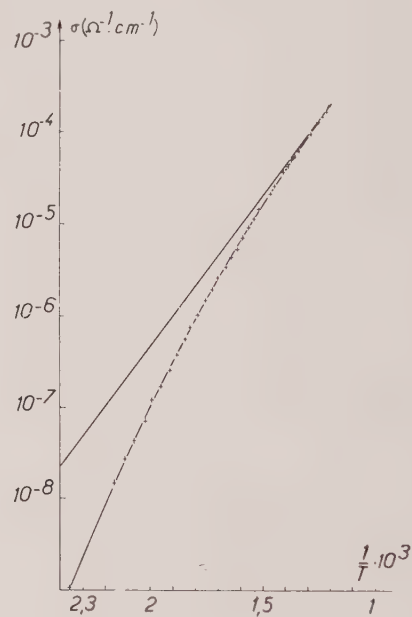


FIG. 8. — Variation de la conductivité en fonction de la température.

Les mesures, dans le domaine 150°-560° C ont été effectuées grâce au montage de la figure 7. La droite représente ce que serait la conductivité si les lacunes étaient toujours libres.

### Interprétation des résultats.

La conductibilité du LiF est attribuée (Tubandt, 1932 et Lehfeld, 1933) comme pour les autres halogénures alcalins à la mobilité des lacunes du sous-réseau cationique. Les lacunes d'origine intrinsèque n'interviennent pas à basse température ; l'énergie de formation de la

paire a été déterminée par Haven (2,68 eV pour LiF) : il y en a environ 1 par centimètre cube à l'ambiante. Haven a d'autre part montré par dopage et dans le domaine 450° à 800° C que l'énergie d'activation de diffusion des lacunes positives est de 0,65 eV.

Nous retrouvons ce résultat au-dessus de 500° C. L'impureté principale de nos échantillons détectée par spectrographie d'émission étant  $Mg^{++}$  il est logique d'attribuer la conductibilité aux lacunes induites par substitution de  $Mg^{++}$  au  $Li^+$  du réseau.

Dans le domaine 450° à 800° C Haven a montré que la conductibilité est proportionnelle à la concentration de  $Mg^{++}$ , c'est-à-dire au nombre de lacunes induites. Ces lacunes sont donc entièrement dissociées du  $Mg^{++}$ .

Nous trouvons à l'ambiante un nouveau domaine d'énergie d'activation unique mais supérieure à celle obtenue à plus haute température. La conductibilité à basse température ne peut donc pas être attribuée à un processus indépendant de celui qui opère aux températures supérieures, mais au contraire à un processus qui contrôle le deuxième.

Il est logique de supposer que si le second stade ne fait intervenir que la mobilité des porteurs, le premier doit faire intervenir leur mode de création. Dans le domaine de température considéré (20° C-560° C), le nombre total des lacunes est évidemment constant et égal au nombre des impuretés divalentes. Il faut donc admettre que certaines se trouvent libres, tandis que d'autres restent associées à l'impureté divalente qui les a induites.

Si avec Lidiard (1954) on admet un équilibre thermodynamique suivant la réaction



On peut appliquer la loi d'action de masse :

$$\frac{c\phi}{[c(1-\phi)]^2} = K(T)$$

$c$  concentration d'impureté divalente,  
 $\phi$  concentration de complexes associés,

$$0 < \phi < 1$$

avec  $K(T) = Z \exp \frac{H}{kT}$  ;  $H$  étant l'énergie libre de Gibbs du complexe,  $Z$  le nombre de positions équivalentes d'une lacune autour de l'impureté,

soit 12 dans un réseau cubique à faces centrées. (On admet une interaction limitée aux plus proches voisins.) On a donc :

$$\frac{\phi}{(1-\phi)^2} = Z c \exp \frac{H}{kT}$$

Le rapport à chaque température de la conductivité mesurée à la conductivité extrapolée à partir de la région où toutes les lacunes sont pratiquement dissociées ( $W = 0,65$  à  $0,7$  eV)

donne  $1-\phi$  (fig. 9) d'où  $\frac{\phi}{(1-\phi)^2}$ . En coordonnées semi-logarithmiques (fig. 10) on obtient effectivement dans le domaine 500° C à 200° C une droite dont la pente donne l'énergie libre d'association  $H \simeq 0,7$  eV.

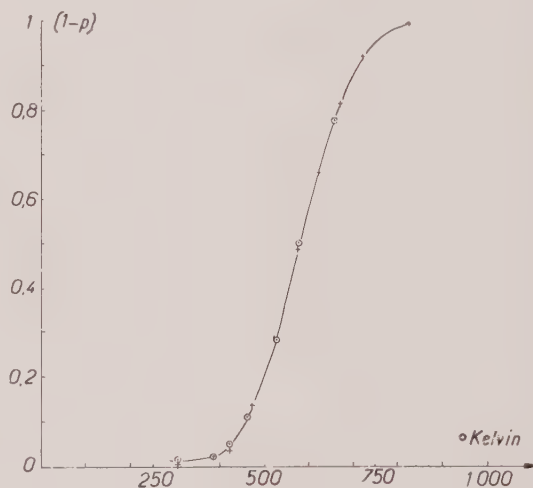


FIG. 9. — Variation du degré de dissociation ( $1 - \phi$ ) en fonction de la température.

+ déduit de nos mesures

⊙ déduit de la formule  $\frac{\phi}{(1-\phi)^2} = Z c \exp \frac{H}{kT}$ .

A basse température,  $\phi \simeq 1$ , en posant  $1 - \phi = \varepsilon$  on trouve

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{12} c} \exp - \frac{H}{2 kT}$$

d'où pour la conductivité :

$$\sigma \simeq K \sqrt{\frac{c}{12}} \exp - \frac{W + 1/2 H}{kT}$$

à rapprocher de l'expression classique dans le domaine de conductivité intrinsèque qui fait



intervenir également la création et la mobilité des porteurs. L'application directe de cette formule donne  $H = 0,8 \pm 0,1$  eV en accord raisonnable avec la valeur 0,7 déterminée expérimentalement.

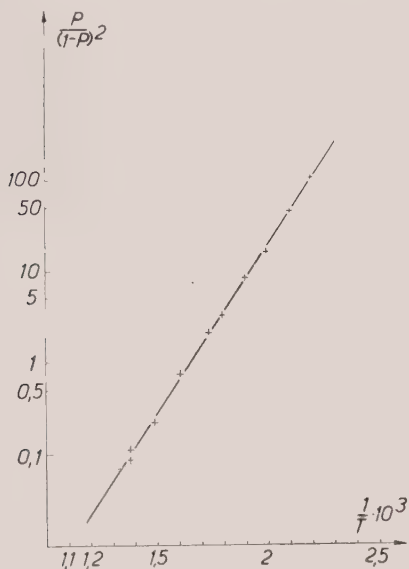


FIG. 10. — Courbe représentant  $\log \frac{p}{(1-p)^2}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$ .

La pente de la droite donne :  $H \simeq 0,7$  eV.

On voit d'autre part que la conductivité induite est proportionnelle à  $\sqrt{c}$  à basse température, et à  $c$  après dissociation complète. Pour les résultats extrêmes pour l'ensemble des échantillons que nous avons étudié, nous trouvons :

ÉCHAN-TILLON	$\sigma$ 20° C	$\sigma$ 560° C	$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)_{20}$	$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)_{560}$
1	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$\simeq 1,9 \cdot 10^{-4}$	2,2	4,75
2	$10^{-15}$	$\simeq 4 \cdot 10^{-5}$		

On a effectivement

$$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)_{20^\circ} \simeq \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)_{560^\circ}}$$

### Conclusion.

Nous avons étudié la conductivité électrique de LiF qui passe de  $\simeq 10^{-15} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à l'ambiante à  $\simeq 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 560° C. Les résultats peuvent s'expliquer de façon satisfaisante en attribuant cette conductivité aux lacunes induites par des impuretés divalentes.

L'énergie libre d'association entre l'impureté et la lacune induite, environ 0,7 eV, est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation de diffusion déterminée antérieurement par Haven (0,65 à 0,70 eV). A basse température la conductivité est proportionnelle à la racine carrée de la teneur en impuretés divalentes, ce qui justifie le peu de dispersion obtenu dans ce domaine entre échantillons de provenances diverses.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Mihailovic (1957, 1960).

Je tiens à remercier M. PERIO qui m'a guidé dans ce travail et M. CURIEN pour l'intérêt qu'il a apporté à cette étude et les discussions fructueuses que nous avons eues sur l'interprétation des résultats.

### BIBLIOGRAPHIE

- CURIEN, H. et MIHAILOVIC, Z. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 84.  
 HAVEN, Y. (1950). — *Rec. Trav. chim.*, Pays-Bas, 69, 1471.  
 LEHFELDT, W. (1933). — *Zeitung Phys.*, 85, 717.  
 LIDIARD, A. B. (1954). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 94, 29.  
 MIHAILOVIC, Z. (1960). — Thèse à paraître (Paris).  
 TUBANDT, C. (1932). — *Handbuch Experimentalphysik*, 12, 263.

## COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1960). LXXXIII, 63.

### Texture de la cuprite fibreuse de Chuquicamata (Chili)

PAR O. WITKE,

Centre de cristallographie de l'Université du Chili, Casilla 2777, Santiago (Chili).

La Cuprite fibreuse de Chuquicamata s'est formée, d'après les auteurs qui ont étudié les conditions du gisement (Bandy, 1938), aux dépens de l'Antlélite par un processus chimique qui n'est pas complètement élucidé mais qui produit une transformation où la texture fibreuse de l'Antlélite est conservée. Le produit est intégralement constitué par de la cuprite de couleur rouge, éclat soyeux et à structure fibreuse-bacillaire. Les fibres sont souvent légèrement courbées et la structure a un caractère moins nettement fibreux que dans la chalcotrichite ordinaire.

Il y a lieu d'étudier la disposition du réseau de la cuprite par rapport à la direction des fibres et de comparer cette disposition avec la texture de croissance de la cuprite fibreuse (Böhm, 1926, Lejus, 1958).

Une fibre fine et la plus droite possible a été isolée et les diagrammes de rayons X nous ont permis de déduire qu'il s'agissait d'un cristal unique où l'axe de fibre ne coïncide pas exactement avec

une direction cristallographique. L'étude de la position des taches de diffraction dans un diagramme de cristal tournant permet, par un procédé graphique simple et à l'aide de la projection stéréographique, de déterminer la position de l'axe de la fibre par rapport au réseau de la cuprite. Le pôle de la fibre se trouve au voisinage de la direction [111] et forme avec celle-ci un angle d'environ 13°. L'expérience a été répétée avec trois autres fibres différentes qui ont permis de déterminer aussi la direction de la fibre : on a trouvé des angles [111]-axe de la fibre compris entre 10° et 15°.

Dans certaines fibres le diagramme ne correspond pas à un seul cristal, la fibre est formée par un petit nombre de cristaux ayant tous des directions peu éloignées de [111].

Cette texture de transformation est donc très différente de la texture de croissance de la cuprite fibreuse où la direction de la fibre coïncide exactement avec [100].

### BIBLIOGRAPHIE

BANDY, C. (1938). — *Amer. Mineral.*, 23, 669.  
BOHM (1926). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 64, 550.

LEJUS, A. M. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 315.

## Étude aux rayons X de la cylindrite

PAR Hilda CID,

Centre de Cristallographie de l'Université du Chili, Casilla 2777, Santiago (Chili).

La cylindrite appartient à la même famille que l'Herzenbergite, la Teallite et la Franckéite mais ses caractères cristallographiques ne sont pas connus. Il nous a semblé intéressant d'étudier au moyen des rayons X les dimensions et la forme du réseau et les relations avec les formes cylindriques qui caractérisent cette espèce minérale. Nous avons utilisé un échantillon de Popoo (Bolivie) provenant de la collection de l'École des Mines de Copiapó. L'échantillon présente un amas de petits cylindres de 0,2 à 3 mm de diamètre ; leur longueur peut atteindre 1 cm ; les propriétés physiques coïncident bien avec celles qu'on a décrites pour cette espèce [Allfeld et Muñoz Reyes, 1955]. Le clivage est cylindrique, et les cylindres se laissent décortiquer même quand ils ont un très petit diamètre, les lames de clivage courbées sont extrêmement flexibles et peuvent atteindre de très petites épaisseurs. Les diagrammes de cristal tournant de ces lamelles présentent les caractéristiques propres d'un monocristal (fig. 1) et les dia-

grammes de Weissenberg nous démontrent qu'il s'agit d'un réseau régulier continu enroulé autour du cylindre.

Sur les diagrammes on observe des taches intenses qui peuvent être interprétées au moyen d'une petite maille pseudocubique et des taches plus faibles qui correspondent à une maille plus grande orthorhombique.

La maille orthorhombique a les dimensions :

$$a = 17,1 \text{ \AA} ; b = 11,6 \text{ \AA} ; c = 70 \text{ \AA}.$$

La maille sous-multiple pseudocubique :

$$a' = \frac{a}{3} = 5,7 \text{ \AA} ; b' = \frac{b}{2} = 5,8 \text{ \AA} ; c' = \frac{c}{12} = 5,8 \text{ \AA}$$

de sorte que son volume est  $1/72$  de celui de la grande maille. L'axe  $c$  est parallèle à l'axe du cylindre et l'axe  $b$  est perpendiculaire à la surface de clivage courbe, c'est donc la direction  $[100]$  qui adopte une forme courbe au rayon de courbure croissant à mesure qu'on s'éloigne du centre du cylindre.

Il est utile de remarquer qu'une maille pseudocubique analogue se présente dans les minéraux du même groupe avec les dimensions :

	$a'$	$b'$	$c'$	$\beta$
herzenbergite .....	5,90	5,90	5,60	94°50'
teallite.....	5,90	5,90	5,68	93°16'
franckéite .....	5,87	5,82	5,77	94°48'

ce qui nous fait penser à une analogie de la structure de ces espèces et de la cylindrite qui, d'ailleurs, à une constitution chimique voisine.

En tenant compte des analyses de Frenzel (1893) et de Prior (1904) et si l'on considère que la présence du Fe est due à des inclusions, comme Moritz (1933) l'a fait remarquer, on obtient pour la composition de la maille :

	%	Nombre d'atomes	
		maille orthorhombique	maille pseudocubique
Pb .....	36,74	81,69	1,17
Ag .....	0,41	1,75	0,02
Sb.....	13,32	50,4	0,70
Sn.....	26,71	103,91	1,44
S .....	22,79	327,41	4,55

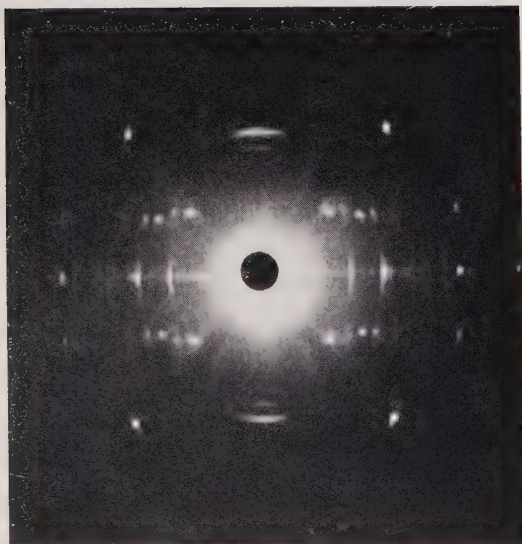


FIG. 1. — Diagramme de cristal tournant de la cylindrite, axe de rotation  $[001]$ , radiation Cu filtrée.



ce qui nous donne 7,88 atomes par maille pseudo-cubique d'accord avec ce qu'on trouve dans les espèces voisines déjà citées.

Un diagramme de poudre obtenu avec la radiation de Cu filtrée nous a donné les résultats suivants :

N°	d mesuré	intensité
1	5,73	5
2	4,80	1
3	4,25	3
4	3,85	10
5	3,41	4
6	3,20	3

N°	d mesuré	intensité
7	3,05	3
8	2,88	10
9	2,51	1
10	2,38	2
11	2,30	3
12	2,04	5
13	1,93	3
14	1,81	4
15	1,44	5
16	1,29	3

Nous continuons l'étude en vue de la détermination de la position des atomes.

## BIBLIOGRAPHIE

AHLFIELD, F. et MUÑOZ-REYES, J. (1955). — *Las especies minerales de Bolivia, La Paz*.  
FRENZEL, A. (1893). — *Jahrb. Min.*, 11, 125.

MORITZ, H. (1933). — *Jahrb. Min. Beil. Bd.*, 66, 205.  
PRIOR, G. T. (1904). — *Mineral. Mag.*, G. B., 14, 25.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.  
(1960). LXXXIII, 65-6.

## Sur des inclusions cobaltifères dans la chalcopryrite d'Azegour (Maroc)

(Exemple d'utilisation de la microsonde électronique)

PAR F. PERMINGEAT ET E. WEINRYB,  
Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Paris.

R. Galopin (1933) avait signalé, dans la chalcopryrite du minerai de cuivre de la mine d'Azegour, des inclusions d'un minéral cobaltifère. L'examen des propriétés optiques en lumière réfléchie et des essais chimiques par empreintes lui avaient permis de conclure qu'il s'agissait de linnéite. L'appartenance du minéral au groupe de la linnéite avait été vérifiée par un spectre de poudre. Cependant il demeurait une incertitude sur la composition du minéral. On sait, en effet, que, dans le groupe de la linnéite  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , les remplacements isomorphiques sont nombreux, notamment du cobalt par le nickel, le fer et le cuivre, et du soufre par le sélénium. Tous ces éléments, existant en plus ou moins grande abondance dans le gisement d'Azegour, pouvaient se retrouver dans le minéral inclus dans la chalcopryrite, et une telle localisation prenait une signification métallogénique. Mais les inclusions étant très dispersées et ne dépassant pas 1 mm de dia-

mètre, il était impossible d'isoler une quantité de minéral suffisante pour une analyse chimique précise.

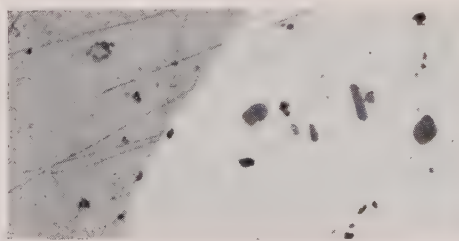


FIG. 1. — Linnéite (blanc) en inclusion dans la chalcopryrite (gris) et contenant elle-même des inclusions de blende (gris foncé) et de chalcopryrite. Les taches noires sont des trous dans la section polie. Grossissement 165. Mine d'Azegour : étage 1418 m, colonne 2 C.

De plus, la linnéite elle-même renferme des inclusions ne dépassant pas 20 microns, dont la détermination au microscope comme blende et chalcoppyrite, restait sujette à caution.

La microsonde électronique a permis de surmonter ces difficultés et de lever tous les doutes.

Une exploration qualitative systématique des inclusions de linnéite a indiqué :

Présents : S, Co, Cu, Ni, Fe, Zn (par endroits).

Non décelés : Se, Te, As, Sb.

Des dosages ont donné, pour la linnéite :

Co.....	42,5
Cu.....	12
Ni.....	3
Fe.....	0,4
S.....	<u>41,5</u>
	99,4

et pour les inclusions dans la linnéite : d'une part S et Zn (plus de 60 %), d'autre part S (35 %), Cu (35 %), Fe (30 %), ce qui confirme leur détermination comme blende et chalcoppyrite.

Les corrections d'absorption ont pu être faites par comparaison avec la chalcoppyrite voisine, ce qui a permis d'obtenir une bonne précision pour

les dosages de la linnéite et des inclusions de chalcoppyrite.

Les résultats confirment l'appartenance du minéral au groupe de la linnéite (Co + Cu + Ni + Fe) :  $S = 0,746$  (théoriquement 0,750). En outre, ils indiquent qu'il s'agit de la variété cuprifère, appelée carrolite, avec  $Co : Cu \sim 4$  et plus exactement d'une carrolite nickelifère avec  $Co : Ni \sim 14$  et  $Cu : Ni \sim 3,5$ .

La répartition des éléments, constatée à l'échelle microscopique (inclusions dispersées de carrolite nickelifère dans la chalcoppyrite, ces inclusions renfermant elles-mêmes de la blende et un peu de chalcoppyrite), souligne une tendance de l'évolution de la minéralisation dans les roches à silicates calciques de la mine d'Azegour. Elle vient renforcer l'hypothèse, selon laquelle une seule venue minéralisatrice a déposé successivement (Permingeat, 1957) : de la scheelite dans des grenatites à andradite, puis de la chalcoppyrite dans des pyroxénites à hédénbergite, puis des masses de dolomie quartzeuse à blende et chalcoppyrite et enfin des filons quartzo-dolomitiques à minéralisation complexe : arséniures de nickel, de fer et de cobalt, blende, galène, bismuth natif, etc...

## BIBLIOGRAPHIE

GALOPIN, R. (1933). — *C. R. Soc. Phys. Hist. Natur.*, Genève, 50, 164.

PERMINGEAT, F. (1957). — *Notes Mém. Serv. Géol. Maroc*, Rabat, n° 141.

*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*

(1960), LXXXIII, 66-7.

## Mise en évidence, par diffraction des rayons X, d'une nouvelle phase solide, instable à pression ordinaire, du Gallium

PAR H. CURIEN, A. DEFRAIN ET A. RIMSKY,

Faculté des Sciences de Paris.

1. La phase solide stable du gallium fond à  $\theta_1 = 29,8^\circ \text{C}$ . Mais le gallium liquide peut être aisément obtenu en surfusion. L'un de nous (Defrain, 1960) a montré que, en opérant par refroidissement à partir d'une température supérieure à  $\theta_1$ , la solidification pouvait ne pas se produire à  $\theta_1$ , mais que la surfusion cessait souvent à une température bien définie :  $\theta_2 = -16,3^\circ \text{C}$ . La température marque alors un palier pendant le processus de solidification, puis elle peut être de nouveau abaissée jusqu'à une valeur  $\theta_3$  (la

limite inférieure obtenue pour  $\theta_3$  a été de  $-23^\circ \text{C}$ ). On constate alors la manifestation d'un phénomène exothermique spontané dans l'échantillon. L'intervalle de temps qui sépare l'instant où l'échantillon atteint la température  $\theta_2$  et celui où se produit la transformation exothermique à  $\theta_3$  est de l'ordre d'une fraction d'heure. Pendant cet intervalle de temps, nous avons pu réaliser des diagrammes de diffraction de rayons X, du type Laue et cristal tournant. La préparation est placée dans un récipient en chlorure de vinyle

à fenêtre en cellophane. Elle est refroidie par un jet d'air sec et froid.

2. *Diagrammes de Laue*. — Nous avons effectué une dizaine d'expériences. Dans plusieurs cas, nous avons obtenu des clichés correspondant à un monocristal. Sur ces clichés de Laue en retour, nous n'avons pas pu observer de façon certaine l'existence d'éléments de symétrie, ce qui fait penser que la symétrie de la phase diffractante n'est pas très élevée. En tout cas, cette phase est certainement distincte de la phase ordinaire du gallium. Un cliché de Laue pris après l'apparition du phénomène exothermique à  $\theta_3$ , la position du porte-échantillon étant restée inchangée, est constitué d'un grand nombre de taches sans rapport apparent avec les taches du premier diagramme : le monocristal de la phase instable s'est transformé en un agrégat de microcristaux de la phase stable.

3. *Diagrammes de cristal tournant*. — Une dizaine d'expériences ont été réalisées. La forme du porte-échantillon permettait des oscillations utiles de l'ordre de  $30^\circ$ . Les monocristaux de la phase instable n'ayant pas d'orientation privilégiée par rapport à l'axe de rotation, nous n'avons pu exploiter les diagrammes obtenus qu'en relevant les distances réticulaires des familles de plans

ayant donné lieu à des réflexions. Ces distances réticulaires ne coïncident pas avec les valeurs de la liste des distances réticulaires de la phase normale du gallium.

4. Nous avons ainsi mis en évidence l'existence d'une phase, instable à pression ordinaire, du gallium. Il est d'ailleurs possible que cette phase soit identique à la phase Ga II, stable à haute pression, dont l'existence a été mise en évidence par Bridgmann (1935) à des pressions supérieures à  $12\,050\text{ kg/cm}^2$  mais dont, à notre connaissance, les caractères cristallographiques n'ont pas encore été étudiés. Ce rapprochement est suggéré par la comparaison de la masse spécifique et de la chaleur de fusion de cette phase et de celle décrite par Bridgmann (Defrain et Epelboin, 1960). Pour donner une description cristallographique de la phase que nous avons observée, il est nécessaire de pouvoir stabiliser la phase pendant des temps plus longs que ceux que nous avons obtenus jusqu'ici, qui ne nous ont permis ni d'orienter les monocristaux, ni d'obtenir des diagrammes de cristal tournant utilisables. Des essais en cours sont prometteurs : on a constaté, par exemple, que l'adjonction au gallium de petites quantités de plomb est un facteur efficace de stabilisation.

#### BIBLIOGRAPHIE

- BRIDGMANN, P. W. (1935). — *Phys. Rev., U.S.A.*, 48, 893.  
 DEFRAIN, A. (1960). — Thèse, Paris (à paraître).  
 DEFRAIN, A. et EPELBOIN, I. (1960). — *J. Phys. Radium, Fr.*, 21, 76.



## Revue des espèces minérales nouvelles

PAR C. GUILLEMIN ET F. PERMINGEAT,

B. R. G. M., Paris.

## ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

*Chim.* — Propriétés chimiques.  
*Crist.* — Propriétés cristallographiques.

*Disc.* — Discussion.  
*Etym.* — Étymologie.  
*Gis.* — Gisements.

*Obs.* — Observations.  
*Opt.* — Propriétés optiques.  
*Phys.* — Propriétés physiques.

## CAFETITE

A. A. KOUKHARENKO, V. V. KONDRATIEVA et V. M. KOVIAZINA. — Nouveau titanate hydraté de Calcium et de Fer : Cafetite. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1959, 88, 444-453.

*Crist.* — Monoclinique - pseudo-orthorhombique.  
 $a = 31,34$ ,  $b = 12,12$ ,  $c = 4,96$ ;  $a : b : c = 2,5858$ ;  
 $\alpha : \beta : \gamma = 90, 90, 92$ ,  $N = 6$ .

Les formes observées sont : (100), (520), (210).  
 Cristaux prismatiques allongés sur (001) aplatissement (100).

Les premières raies du diagramme de poudre sont :

8,68	3	3,08	1	2,557	8	1,910	7
7,84	10	2,99	1	2,403	3	1,869	2
3,74	2	2,84	1	2,333	2	1,801	2
3,58	2	2,78	3	2,288	1	1,696	4
3,26	8	2,62	4	2,104	4		

*Phys.* — Agrégats moussus. Plus rarement agrégats radiés et cristaux polysynthétiques. Clivage assez bon suivant l'allongement. Fragile. Jaune ocre à incolore. Paramagnétique, non luminescent.

$d$  (calculée) = 3,192,  $d$  (mesurée) = 3,28,  $D = 4-5$ .

*Opt.* — Biaxe négatif avec forte dispersion des axes : 2 V (rouge)  $39^\circ$ ; 2 V (bleu)  $36,5^\circ$ .

Extinction oblique.  $n_g$  avec  $c = 2$  à  $4^\circ$ ,  $n_p$  perpendiculaire à (100),  $n_g = 2,11$ ,  $n_m = 2,08$ ,  $n_p = 1,95$ .

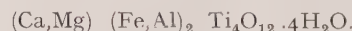
*Chim.* — Insoluble dans HCl et  $\text{NO}_3\text{H}$ . Soluble à chaud dans  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

L'analyse spectrale montre la présence des éléments suivants : Ca, Mg, Fe, Al, Ti ainsi que des traces de V, Cr, Zr, Nb, Y, Si.

## Analyse quantitative :

$\text{SiO}_2$ .....	1,00
$\text{TiO}_2$ .....	54,11
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	2,02
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	22,00
$\text{FeO}$ .....	0,49
$\text{MnO}$ .....	0,20
$\text{CaO}$ .....	6,33
$\text{Na}_2\text{O}$ .....	0,28
$\text{K}_2\text{O}$ .....	0,40
$\text{H}_2\text{O}(-110)$ .....	3,46
$\text{H}_2\text{O}(+110)$ .....	8,83
	<hr/> 100,46

Ce qui conduit à la formule :



*Gis.* — Dans les pegmatites minéralisées des pyroxénites du massif d'Afrikanda avec Perovskite, Ilménite, Hématite, Spinelle, Dysanalite, souvent en pseudomorphose incomplète de la Dysanalite et de l'Ilménite.

*Étym.* — D'après la composition : Ca, Fe, Ti.

## COUSINITE

J. F. VAES. — Cousiniet, een nieuw uraanmineraal. — *Geologie en mijnbouw*, 1958, 12, 449.

*Phys.* — Lamelles noires, très minces et très brillantes, groupées en éventail.

*Chim.* — L'analyse qualitative microchimique montre la présence de : U, Mo, Mg à l'exclusion du Plomb.

L'analyse quantitative sur 270 mg contenant

un peu de Wulfénite a donné les résultats suivants :

		Wulfé- nite	Cousi- nite	Rapporté à 100
UO <sub>2</sub> . . . . .	55,25	—	55,25	58,10
MoO <sub>3</sub> . . . . .	28,35	2,51	25,84	27,17
PbO . . . . .	4,60	4,60	—	—
MgO . . . . .	4,10	—	4,10	4,31
Perte au feu .	6,64			
Insoluble. . .	2,43	H <sub>2</sub> O	9,91	10,42
	101,37		95,10	100,00

Ce qui conduit à la formule :



*Disc.* — Description insuffisante.

### GOWERITE

R. C. ERD, J. F. McALLISTER et H. ALMOND. — Gowerite, a new hydrous calcium borate from Death Valley, California. — *Amer. Mineral.* 1959, 44, 911-919.

*Crist.* — Monoclinique, aiguilles prismatiques (001) groupées en globules radiés. Les plus grands cristaux atteignent 1,5 mm de long. Les faces du prisme sont striées parallèlement à (001).

Les premières raies du diagramme de poudre sont les suivantes :

9,18 2	5,40 1	3,95 —	3,36 1
8,23 10	5,15 1	3,92 1	3,32 —
6,61 —	4,91 1	3,88 1	3,23 1
5,64 —	4,11 5	3,85 2	3,19 6
5,52 —	4,07 2	3,74 —	3,15 2

*Phys.* — Incrustations globulaires de 100 mm de diamètre, formations radiées. Clivage distinct parallèle à (001 ?) imparfait parallèle à (100 ?). Les agrégats sont blancs, les cristaux individualisés sont incolores et transparents. Éclat vitreux, cassure blanche.

*Opt.* — Non pléochroïque, biaxe positif

$$\begin{aligned} N_p &= 1,484 & 2V &= 63^\circ \text{ (calculé)} \\ N_m &= 1,501 & r &> v \\ N_g &= 1,550 \\ n_m \text{ sur } b & n_g \wedge c = 27^\circ. \end{aligned}$$

*Chim.* — Différentes analyses ont donné les résultats suivants :

CaO . . . . .	15,54	15,46	15,79
SrO . . . . .	0,71	0,71	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	58,14	58,05	58,84
H <sub>2</sub> O . . . . .	25,75	25,77	25,37
	100,14	99,99	100,00

La formule est donc :  $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

*Synth.* — 20 gr de  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{H}_2\text{O}$  et 40 gr de

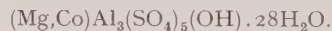
$\text{H}_3\text{BO}_3$  dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau à 35° pendant 24 heures (pH 5). On obtient un fin précipité de Gowerite.

*Gis.* — Gîte de Furnace Creek dans la région de Death Valley, Californie. Associée avec Ulexite, Meyerhofférite, Sassolite, etc.

*Étym.* — Dédiée à HARRISON P. GOVER de l'U. S. Borax and chemical corporation, Los Angeles.

### KASPARITE

A. DUBANSKY. — Contribution à la connaissance de la géochimie des sulfates secondaires III, Sulfates de Dubnik et de Presova (en tchèque). — *Chem. Listy*, 1956, 50, 1347-61.



*Crist.* — Monoclinique ou triclinique. Le diagramme de Debye-Scherrer est très proche de celui fourni par la pickeringite avec des raies supplémentaires à 5,84 et 4,12 et ne montre pas les raies à 5,38 et 4,60 Å.

*Phys.* — En croûtes formées de nodules fibro-radiés, atteignant 15 mm, de couleur rosée, les indices de réfraction sont :  $n_p = 1,481$ ,  $n_m = 1,485$ ,  $n_g = 1,487$ ,  $n_g$  faisant un angle de 30° avec  $c$ .

*Chim.* — L'analyse quantitative donne les résultats suivants :

MgO . . . . .	2,52
CaO . . . . .	0,08
MnO . . . . .	0,21
FeO . . . . .	0,01
CoO . . . . .	1,52
ZnO . . . . .	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	13,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,32
SO <sub>3</sub> . . . . .	35,45
H <sub>2</sub> O . . . . .	45,54
Ins . . . . .	0,71
	99,84

La courbe de déshydratation montre le départ de l'eau entre 300 et 385°, et celui du SO<sub>3</sub> de 770 à 1 000°.

*Gis.* — Se trouve sur des tufs andésitiques à Dubnik avec « Keramohalite » dans la zone d'oxydation d'un gîte de pyrite et de marcasite.

*Étym.* — En l'honneur du Professeur J. KASPAR, de Prague.

*Disc.* — Il semble que l'on soit en présence d'une pickeringite cobaltifère.

### LUSUNGITE

L. VAN WAMBEKE. — Une nouvelle espèce minérale : la lusungite en provenance de la pegmatite de Kobokobo (Kivu-Congo belge). — *Bull. Soc. belge Géol.*, 1958, 67, 162-69.



*Crist.* — Hexagonale. Maille unitaire rhomboédrique.  $a = 6,92 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 61^{\circ}12'$ . Les raies du diagramme de Debye-Scherrer sont ( $d$  en  $\text{\AA}$ ) :

5,77	90	2,477	40	1,762	10
5,00	7	2,286	8	1,664	3
3,53	61	2,257	20	1,487	5
2,98	100	2,224	22	1,433	2
2,823	4	2,02	5		

*Phys.* — Enduits de couleur brun foncé. Jaune-brun en lumière transmise, uniaxe avec des indices de réfraction variables suivant le degré d'altération.

*Chim.* — Analyse qualitative et semi-quantitative par fluorescence X. Les éléments suivants ont été détectés : Fe, Pb, Sr, P comme éléments majeurs ; Ba, Ca comme constituants mineurs (moins de 3 %) ; Al, As : certainement moins de 1 % ; absence de S. L'étude du rapport pondéral PbO/SrO montre qu'il est de 1,40 pour le minéral de Kobokobo. La formule serait donc :



*Gis.* — Intimement mélangé à la limonite et aux phosphates de la pegmatite de Kobokobo.

*Étym.* — D'après la rivière Lusungu dont plusieurs affluents prennent leur source aux environs immédiats du gisement de Kobokobo.

*Disc.* — La validité de l'espèce repose surtout sur le rapport Al/Fe, il serait nécessaire de préciser les conditions opératoires de l'analyse semi-quantitative effectuée par fluorescence X sur une très petite quantité du minéral (l'auteur dit qu'il disposait d'un milligramme environ) et il faudrait aussi connaître les proportions de goëthite dans le produit soumis à l'analyse.

### ORCELITE

S. CAILLÈRE, J. AVIAS et J. FALGUEIRETTES. — Découverte en Nouvelle-Calédonie d'une minéralisation arsenicale sous forme d'un nouvel arsénure de nickel  $\text{Ni}_2\text{As}$ . — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1959, 249, 1171-3.



*Crist.* — Les premières raies du diagramme de Debye-Scherrer sont :

4,074	1	2,716	1	1,918	10	1,383	4
3,205	1	2,487	1	1,810	4	1,296	3
3,044	1	2,220	1	1,737	4	1,252	1
2,899	2	2,109	4	1,650	3	1,231	1
2,831	2	1,977	10	1,630	3	1,157	1

*Phys.* — Agrégat rose bronzé, légèrement polychroïque, agissant peu sur la lumière polarisée entre nicols croisés, les pouvoirs réflecteurs ont des valeurs différentes de ceux de la nickelite et de la maucherite.  $d = 6,5$ .

*Chim.* — Analyse par M. PATUREAU :

As. ....	31,50
S. ....	1
Ni. ....	57
$\text{SiO}_2$ .....	4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0,85
$\text{MgO}$ .....	3,80
$\text{H}_2\text{O} \pm$ .....	1,50
	99,65

La silice, la magnésie sont exprimées à l'état d'antigorite. Le nickel combiné à l'arsenic et au soufre donne un composé de formule  $\text{Ni}_{2,1}\text{As}$  très voisine de  $\text{Ni}_2\text{As}$ .

La courbe d'analyse thermique différentielle montre un phénomène exothermique débutant à  $600^{\circ}$ .

*Gis.* — Trouvé dans des sondages effectués dans la harzburgite serpentinisée du massif de Tiébaghi.

*Étym.* — En l'honneur de M. le Professeur J. ORCEL.

### SCHUETTEITE

E. H. BAILEY, F. A. HILDEBRAND, C. L. CHRIST et J. J. FAHEY. — Schuetteite, a new supergene mercury mineral. — *Amer. Mineral.*, 1959, 44, 1026-1038.

*Crist.* — Hexagonal. Paramètres calculés par indéxion :

$$a = 7,07 \text{ \AA}, c = 10,0 \text{ \AA}.$$

*Phys.* — Pulvérulent, jaune canari, mais ne s'altère pas à la lumière,  $D = 3$ ,  $d$  (mesurée) = 8,18,  $d$  (calculée) = 8,36.

*Opt.* — Uniaxe négatif  $n = 2,10$ . Légèrement pléochroïque avec E jaune orange ; O jaune-vert.

*Chim.* — Analyse effectuée sur du matériel pur à 80 %, les impuretés étant constituées par : Opale, Hématite et Cinabre.

	Analyse	pour $\text{HgO}$ et $\text{SO}_3$	Théorique pour $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$
$\text{HgO}$ . . .	71,44	87,7	89,0
$\text{SiO}_2$ . . .	12,74	—	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . .	1,22	—	—
$\text{TiO}_2$ . . .	0,20	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . .	0,54	—	—
$\text{CaO}$ . . .	0,08	—	—
$\text{MgO}$ . . .	0,06	—	—
$\text{SO}_3$ . . .	9,99	12,3	11,0
$\text{H}_2\text{O}$ . . .	3,73	—	—
	100,00	100,0	100,0

*Synth.* — La Schuetteite s'obtient par action de l'eau sur le sulfate de mercure le produit obtenu donne le même diagramme de poudre que le produit naturel. L'analyse donne 88,9 %  $\text{HgO}$  et 11,3 %  $\text{SO}_3$ .



*Gis.* — Provient de la mine de Silver Cloud, Ivanhoe district, Névada. Trouvé également dans l'Oregon, l'Idaho et en Californie.

*Éty.* — Dédié à CURT NICOLAUS SCHUETTE géologue spécialiste des gisements de Mercure.

### I TC-STRONTIOHILGARDITE

O. BRAITSCH. — I Tc-Strontiohilgardit  $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}$  und seine Stellung in der Hilgarditgruppe  $\text{X}_{1/2}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$ . — *Beit. z. Mineral. Petrog.*, 1959, 6, 233-47.



*Crist.* — Triclinique hémiedre.  $P \ 1.a_0 = 6,38$   
 $b_0 = 6,480$ ,  $c_0 = 6,608$  Å,  $\alpha = 75,4^\circ$ ,  $\beta = 61,2^\circ$ ,  
 $\gamma = 60,5^\circ$ .  $Z = 1$ . Les premières raies du diagramme de Debye-Scherrer sont ( $d$  en Å) :

5,788 } m	2,89 F	2,142 } mF
5,64 } fm	2,82 F	2,137 } mF
5,01 } fm	2,775 F	2,113 ?
4,04 } fm	2,578 } f	2,092 fm
3,19 } m	2,535 } f	2,053 mF
3,169 } m	2,504 m	2,004 m
3,12 } m	2,482 f	1,986 mF

Les formes observées sont les suivantes : (010) et (010) dominantes, (100), ( $\bar{1}00$ ), (001), (00 $\bar{1}$ ), ( $\bar{1}01$ ), (0 $\bar{1}\bar{1}$ ), (120) et (111). Piézoélectrique.

*Phys.* — En cristaux atteignant au maximum 2 mm de longueur sur 1 mm de largeur et 0,5 mm d'épaisseur, avec un faciès tabulaire. Bon clivage suivant (001), douteux suivant (211). Dureté entre 5 et 7,  $d = 2,99$ . Les cristaux sont incolores à jaune pâle, avec un éclat vitreux à adamantin.

*Opt.* — Les indices de réfraction dans le plan (010) sont pour  $\lambda = 500 \text{ m}\mu$ ,  $n'_p = 1,638 \pm 0,002$ ,  $n'_g = 1,670 \pm 0,002$ .  $2V = 19 \pm 3^\circ$ . Biaxe positif, un axe optique est presque parallèle à [100].

*Chim.* — Analyse spectrographique par BRAITSCH sur 6 mg avec détermination du strontium par fluorescence aux rayons X et détermination microchimique de la perte au feu et de la teneur en Cl par O. PFUNDT.

$\text{B}_2\text{O}_3$ . . . . .	40 — 45
$\text{CaO}$ . . . . .	15 — 20
$\text{SrO}$ . . . . .	20 — 25
$\text{Cl}$ . . . . .	8,2
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	5,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,2
$\text{MgO}$ . . . . .	0,1
$\text{SO}_3$ . . . . .	n.d.
	90 — 105

Diverses considérations amènent à écrire la formule sous la forme  $(\text{Ca}, \text{Sr})_2[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2\text{Cl}]$  le rapport Sr/Ca étant égal à 0,85.

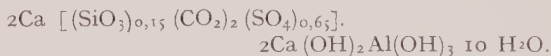
*Gis.* — Trouvé dans les résidus insolubles du « Hartsalz » du niveau 820 de la mine Königshall-Hindenburg 11K, Reyeishausen, Allemagne avec sylvite, halite, anhydrite, quartz, mica, célestite, feldspath, magnésite, hématite et boracite ferrière.

*Rem.* — L'auteur fournit de nouvelles données pour l'hilgardite et la parahilgardite et propose pour ces espèces, les noms 2 M(Cc)-Calciumhilgardite (= Hilgardite) et 3 Tc-Calciumhilgardite (= Parahilgardite).

*Disc.* — Il s'agit de polymorphes et nous sommes d'accord avec la suggestion de M. FLEISCHER, *Amer. Mineral.*, 1959, 44, 1103, qui suggère hilgardite-2 M pour la hilgardite, hilgardite-3 Tc pour la parahilgardite et hilgardite strontifère-1 Tc pour la strontiohilgardite.

### WOODFORDITE

J. MURDOCH et R. A. CHALMERS. — Woodfordite, a new mineral from Crestmore, California. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 69, p. 1620-1, 1958 (résumé).



*Crist.* — Hexagonal  $P6_2$  ou  $P6_3/m$ ,  $a = 22,32$  Å.  
 $c = 21,33$  Å.

Principales raies du spectre de poudre : 9,67 (10), 5,6 (9), 3,88 (6), 2,568 (6), 2,204 Å (6). Cristaux en prismes hexagonaux avec (1010) dominante (0001), (1012), (7078) (?)

*Phys.* — Cristaux ou enduits grossièrement cristallins. Clivage prismatique parfait. Dureté 2,5,  $d = 1,85$ .

*Opt.* — Incolore. Transparent. Uniaxe négatif,  $n_p = 1,455$ ,  $n_g = 1,465$ .

*Chim.* — Sulfate, carbonate, silicate hydraté d'aluminium et calcium ; composition voisine de celle de la formule donnée. Facilement soluble dans HCl, généralement avec faible effervescence. Par chauffage, se déshydrate facilement, devient blanc et fibreux, mais apparemment ne fond pas.

*Gis.* — Associée à l'afwillite et à la calcite dans des filonnets à la « Commercial Quarry », Crestmore, Californie.

*Éty.* — Dédiée au Professeur A. O. WOODFORD qui l'avait observée il y a quelques années.

### SANS NOM

C. GARAVELLI. — Presenza di chloruro ferrico esaidrato fra i minerali di neoformazione del giacimento elbano di Rio Marina. — *Periodico di mineralogia*, 1958, 27, 211-214.

L'action de l'eau de mer sur les sulfates basiques de fer provenant de l'altération de la pyrite (Coppiapite), permet la formation de minéralisation

intéressante. L'auteur a mis en évidence la présence d'un minéral de formule  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  dont il se demande si l'on peut parler d'une véritable espèce minérale, étant donné ses conditions de formation et ses caractères.

*Phys.* — Se présente en incrustation compacte rouge. Au microscope on observe des microcristaux fortement colorés en rouge, biréfringents, on donne  $n = 1,540$ , bien que l'indice soit très difficile à mesurer par suite de la dissolution du minéral dans le milieu d'immersion. Les diagrammes de poudre sont délicats par suite de la déliquescence du minéral.

*Chim.*

$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	0,42
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	10,21
$\text{CaO}$ .....	0,68
$\text{MgO}$ .....	1,33
$\text{Na}_2\text{O}$ .....	31,55
$\text{Cl}$ .....	50,34
$\text{SO}_2$ .....	0,82
$\text{H}_2\text{O} +$ .....	13,44
$\text{H}_2\text{O} -$ .....	1,58
Ins. dans $\text{H}_2\text{O}$ .....	0,84
	<hr/> 111,21
$\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2$ .....	11,36
	<hr/> 99,85

Le  $\text{SO}_2$  ainsi que le Na et autres impuretés proviennent de l'eau de mer.

## SANS NOM

Von F. HEIDE. — Über bemerkenswerte Borazitvorkommen in den Kalilagern des Südharzbezirkes. — *Chemie der Erde*, 1955, 211-216.

*Crist.* — La Boracite en provenance des mines Thomas Munzer près de Bischofferode se présente différemment des Boracites connues. Les cristaux sont généralement pseudocubiques (100) avec des arêtes de 0,1 à 5 mm. Les tétraèdres (111) sont plus rares et mal formés. Les rhombododécaèdres beaucoup plus rares sont très arrondis.

Les paramètres des Boracites de plus en plus riches en Fer sont les suivants :

Boracite de Segeberg.....	12,06 Å
— Sollstedt.....	12,07 Å
— Kraja.....	12,09 Å
— Bischofferode.....	12,15 Å

*Phys.* — La couleur de la Boracite de Bischofferode varie du rouge framboise au noir profond, certains cristaux sont gris-vert brillant.

Les Boracites connues sont diamagnétiques, celle-ci est paramagnétique.

*Chim.* — L'analyse des échantillons, par rapport à la Boracite classique, donne les résultats suivants :

$\text{B}_2\text{O}_3$  : 50,56 ;  $\text{FeO}$  : 35,26 ;  $\text{MnO}$  : 1,79.

Pour différencier ces Boracites l'auteur suggère les termes de : Mg-Boracite, Fe-Boracite et Mn-Boracite.

## Nouvelles données

### FERROSELITE ( $\text{FeSe}_2$ )

A. G. KACHENOVA. — *Zapiski Vses Mineral. Ob.*, 1959, 88, 454-456.

Décrite en 1955, on a retrouvé divers échantillons de cette espèce qui ont permis de faire des mesures goniométriques. Les faces les plus fréquentes sont : (100) (211) (230) (650) (210) (101) (302) (431) (100) (302) (011). Les données goniométriques permettent le rapport des axes :  $a : b : c = 0,833 : 1 : 0,623$ . Les résultats aux rayons X étaient  $0,834 : 1 : 0,623$ .

### GASTUNITE

RUSSEL M. HONEA. — New data on Gastunite, an alkali uranyl silicate. — *Amer. Mineral.*, 1959, 44, 1047-1056.

*Crist.* — Orthorhombique (pseudoquadratique). Pnna :  $a : b : c = 0,39732 : 1 : 0,39621$ .  $a = 14,24$ ,  $b = 35,84$ ,  $c = 14,20$ .

Les premières raies du diagramme de poudre sont :

9,10 8	4,58 5	3,18 7	2,51 3
7,12 10	4,45 2	3,13 1	2,41 4
6,59 1	3,84 5	2,99 4	2,38 5
5,57 7	3,56 9	2,91 7	2,29 5
4,83 3	3,31 7	2,81 2	2,24 3

*Phys.* — Agrégats radiés jaune à vert-jaune. Clivage parfait (010), éclat vitreux, non fluorescent.

*Opt.* — Red Knob mine, Arizona :

$N_p = 1,604$  incolore  
 $N_m = 1,610$  jaune très pâle  
 $N_g = 1,621$  jaune pâle  
 Biaxe positif avec 2 V moyen

Mammoth, Texas :

$N_p = 1,596$  incolore  
 $N_m = 1,605$  jaune très pâle  
 $N_g = 1,620$  jaune pâle.  
 Biaxe positif avec 2 V grand.

Chim. —

Gastunite impure. Recalculé à 100. Théorique

SiO <sub>2</sub> .....	23,1	31,2	30,47
UO <sub>3</sub> .....	39,8	53,8	54,42
K <sub>2</sub> O.....	3,4	4,6	5,97
Na <sub>2</sub> O.....	0,7	0,9	—
H <sub>2</sub> O.....	7,00	9,5	9,14
CaO.....	1,1	—	—
PbO.....	11,4	—	—
MoO <sub>3</sub> .....	7,2	—	—
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,6	—	—
Cu <sub>2</sub> O.....	1,2	—	—
MnO.....	0,2	—	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,3	—	—
Ins.....	2,9	—	—
Total.....	99,8	100,0	100,0

Ce qui conduit à la formule K<sub>2</sub>(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O

Gis. — Red Knob Mine, Muggins Mountains, Arizona. Presidio County, Texas. Easton, Pennsylvannie.

## LIVÉSITE

A. L. ROBERTS. — Minéralogie des argiles réfractaires : La Livésite. — *Bull. Soc. franç. Céramique*, 1958, 41.

La Livésite dont le diagramme de rayons X est identique à celui de la Kaolinite représente pourtant un type distinct de minéral argileux :

La Livésite finement divisée ressemble plus à la Montmorillonite qu'à la Kaolinite.

L'analyse montre que la Livésite est essentiellement du type Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2SiO<sub>2</sub>.

Les mesures d'échanges d'ions montrent pour :

La Livésite : 42 milliéquivalents par 100 gr.

La Kaolinite : 4 milliéquivalents par 100 gr.

La Livésite à une forte contraction d'humide à sec et une sensibilité prononcée aux défloculants.

**LODOTSCHNIKOWITE — MICHEEWITE  
SCHUBNIKOWITE — WLADIMIRITE**

VON E. I. NEFEDOW. — *Wissenschaftliche Information geologie*, 1955, 4, 526-528.

## LODOTSCHNIKOWITE

(« Lodotchnikovite », *Bull. Soc. fr. min. cris.*, 1955, 219).

## Espèces discréditées

## HISINGERITE

## « CANBYITE »

## « THUCHOLITE »

S. H. B. BOWIE. — III. Thucholite and hisingerite, pitchblende complexes from Nicholson Mine, Saskatchewan, Canada. — *Bull. Geol. Survey, G. B.*, n° 10, p. 45-55, 1955.

La « canbyite » est identique à la hisingérite. La thucholite est un mélange de matière carbonneuse et d'un minéral radioactif.

Orthorhombique avec  $a = 23,6$ ,  $b = 17,1$ ,  $c = 5,7$ .  
 $a : b : c = 1,37 : 1 : 0,333$ ,  $n_g$  sur  $b$ ,  $n_p$  sur  $c$ .

## MICHEEWITE

(« Mikheevite », *Bull. Soc. fr. min. crist.*, 220, 1955.)

Monoclinique :  $a_0 = 17,1$ ,  $b_0 = 6,70$ ,  $c_0 = 18,2$ .

$a_0 : b_0 : c_0 = 2,55 : 1 : 2,72$ .

Opt.  $n_p = 1,557$   $n_m = 1,568$   $n_g = 1,580$ .

Chim. CaO..... 32,62 32,49

K<sub>2</sub>O..... 10,07 10,03

SO<sub>3</sub>..... 54,58 54,39

H<sub>2</sub>O..... 3,10 3,09

100,37 100,00

La formule est donc : K<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> 1,5 H<sub>2</sub>O.  
 $d = 2,93$ ,  $D = 3$  1/2.

## SCHUBNIKOWITE

(« Choubnikovite », *Bull. Soc. fr. min. cris.*, 1955, 216.)

Les paramètres sont :  $a = 14,02$ ,  $b = 14,05$ ,  
 $c = 30$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $Z = b$ ,  $X = c$ ,  $d = 3,38$ .

## WLADIMIRITE

(« Vladimirite », *Bull. Soc. fr. min. cris.*, 1955, 224.)

Monoclinique avec :  $a = 5,80$ ,  $b = 10,17$ ,  
 $c = 22,7$ ,  $\beta = 82^\circ 41'$ ,  $n_p = 1,650$ ,  $n_g - n_p = 0,011$ .

## ZINC NATIF

T. J. GONTCHAROVA. — *Zapiski Vses Mineral.*, Ob., 1959, 88, 458-459.

Trouvé dans les roches volcaniques aux sources de la rivière Tchemart-Kola au nord du mont Elbrous (Caucase), sur des aiguilles de verre volcanique (cheveux de Pélé) en fine pellicule de 0,03 à 0,05 mm d'épaisseur. Les aiguilles prennent de ce fait un éclat métallique gris acier.

L'analyse spectrale montre la présence de Al, Si, Mg, Ca, Ba, Cr qui sont les éléments du verre, ainsi que la présence dominante de Zn avec traces de Pb, Sn, Ag, Fe, Cu, Cd, Sr.

Le diagramme de poudre est identique à celui du Zinc.

## APHRODITE — « STEVENSITE »

S. CAILLÈRE, S. HÉNIN. — Un problème de nomenclature : les montmorillonites magnésiennes. — *Bull. groupe franç. argiles*, 1956, 8, 37-40.

Une nouvelle étude de l'Aphrodite montre que ce minéral doit être un membre du groupe de la montmorillonite avec pour formule :

Ca<sub>0,5</sub> Mg<sub>0,3</sub> (Mg<sub>2,93</sub> Fe<sub>0,4</sub><sup>+</sup>) (Si<sub>3,86</sub> Al<sub>0,11</sub> Fe<sub>0,3</sub><sup>+</sup>) O<sub>11</sub>.

Il est suggéré que seul le nom de Saponite soit conservé pour saponite, aphrodite, ghassoulite et stevensite.



## BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1960). LXXXIII, 74-83.

**Nouveau traité de chimie minérale**, publié sous la direction de Paul PASCAL, membre de l'Institut, professeur honoraire à la Sorbonne.

TOME XVI : Fluor, chlore, brome, iode, astate, manganèse, technétium, rhénium, par MM. A. CHRÉTIEN, L. DOMANGE, J. FAUCHERRE, M. GELOSO, M. HAÏSSINSKY, P. PASCAL et M<sup>lle</sup> S. TRIBALAT, éditeur : Masson, Paris, 1960, 1 vol., XXXIX + 1 196 pages, 151 figures, 175 × 260, prix : broché (2 vol.) 170 NF., cartonné toile (1 vol.), 185 NF.

Ce tome a reçu un développement considérable, atteignant la limite que l'on doit raisonnablement assigner à un ouvrage destiné à être fréquemment consulté.

Il comprend en effet, après 39 pages d'introduction destinées à en faciliter la lecture, 1 195 pages de texte descriptif et une table des matières semi-alphabétique ; 9 472 références bibliographiques feront du volume l'un des mieux documentés de toute la collection.

La totalité des éléments de la 7<sup>e</sup> colonne du tableau de Mendéléyeff y a trouvé place, divisée en deux sous-groupes.

Dans le premier, composé des halogènes, l'article sur le fluor est dû au professeur Domange et comporte 149 pages ; l'article sur le chlore (188 pages) a été rédigé par le professeur Chrétien ; le brome (110 pages) et l'iode (208 pages) ont été décrits par le professeur P. Pascal. Le professeur Haïssinsky a résumé en 8 pages les connaissances actuelles sur l'astate du point de vue chimique. Chaque élément a été étudié en lui-même et dans ses dérivés hydrogénés et oxygénés ; on a insisté sur les combinaisons interhalogénées et sur les états ioniques positifs éventuels.

Pour le second sous-groupe, le manganèse a naturellement reçu les développements les plus complets, d'autant que, conformément au plan général de l'ouvrage, le chapitre qui concerne ce métal doit comporter l'étude des sels dans lesquels il figure comme élément coordinateur d'un anion complexe : fluomanganique, manganique, permanganique, etc... ; 390 pages lui ont été consacrées par les professeurs Geloso et Faucherre.

M<sup>lle</sup> Tribalat enfin a décrit en 100 pages, le

technétium et le rhénium et le professeur P. Pascal a présenté chaque sous-groupe en deux avant-propos de 60 pages.

L'inspiration qui avait présidé à la rédaction des tomes déjà parus s'est conservée intacte dans le fond et dans la forme.

Rappelons que 10 tomes du *Traité de chimie minérale* ont déjà paru. Sont annoncés pour paraître prochainement : le tome VII (2 fasc.), présentant l'étude générale des éléments des terres rares et le tome XIII (2 fasc.), présentant l'étude de l'oxygène, du soufre, du sélénium, du tellure et du polonium.

\* \* \*

**Cours de Cristallographie**, Livre 1 : *Cristallographie géométrique*, Livre 2 : *Cristallographie physico-chimique*, par R. GAY, éditeur : Gauthiers-Villars, Paris, 1958, 1959, 2 vol., livre 1 : 253 pages, 108 figures ; livre 2 : 232 pages, 151 figures, 160 × 250, prix : livre 1 : 29 NF., livre 2 : 29 NF.

Deux des quatre livres qui constituent le Cours de Cristallographie de R. Gay, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, sont parus.

Le premier a trait à la Cristallographie Géométrique, le second à la Cristallographie Physico-Chimique. Les deux autres auront pour titres *Radiocristallographie* et *Physique Cristalline*.

Le **Livre I** comprend 2 parties. Dans la PREMIÈRE PARTIE, R. Gay développe les lois fondamentales de la symétrie des formes cristallines : *chapitre I* : Lois fondamentales : Définition de la forme cristalline, définition géométrique de l'espèce cristalline ; *Chapitre 2* : Première théorie de la structure périodique des cristaux : molécules intégrantes, lois de décroissement, généralisation à tous les cristaux, lois de répétition des faces ; *Chapitre 3* : Symétrie des parallélépipèdes : éléments de symétrie, symétrie directe et inverse ; *Chapitre 4* : Classement des parallélépipèdes : systèmes cristallins ; *Chapitre 5* : Formes cristallines : description des formes, lois des répétitions des troncatures, indices des faces, catalogue des formes principales holoèdres ; *Chapitre 6* : Deuxième

théorie de la structure tripériodique des cristaux : formes mérièdres, théorie des molécules polyédriques, étude de la symétrie des polyèdres ; *Chapitre 7* : Étude du réseau de Bravais ; nœuds, mailles, rangées, plans, zones ; *Chapitre 8* : Relations entre molécules polyédriques et réseau de Bravais : explication des mérièdries, classes cristallines, description des formes mérièdres ; *Chapitre 9* : La loi de Bravais, les modes de réseau, types de réseau de symétrie cubique, plans réticulaires principaux et mode de réseau, mode de réseau non cubique, relation entre le réseau rhomboédrique et le réseau hexagonal, relation entre les modes cubiques et les autres modes, groupes de Sohnke ; *Chapitre 10* : 3<sup>e</sup> théorie de la structure cristalline : caractères de la symétrie des motifs, éléments de symétrie avec translation, répétition des éléments de symétrie du motif, loi de combinaison des éléments de symétrie du motif, des plans atomiques.

Toute cette partie a été rédigée en adoptant un plan, non pas purement géométrique, mais semi-historique ; certains pourront reprocher à l'auteur d'avoir suivi ce plan qui n'a peut-être pas la qualité de dégager les idées essentielles avec autant de clarté que le plan usuel ; un exposé semi-historique a le défaut d'être plus long et plus lourd, mais il a aussi l'avantage d'être moins abstrait et, de ce fait, il retiendra davantage l'intérêt des débutants.

Notons également que l'auteur aurait pu être plus précis dans l'énoncé de certaines lois et principes (loi de Bravais, principe de Curie) ; dans sa terminologie : groupe de Sohnke au lieu de groupe symorphe de Fedoroff ; « types de forme » de Donnay au lieu de « aspects morphologiques » ; « formes cristallines » au lieu de « modèles cristallins » ; les notations d'une figure sont indiquées à partir de systèmes d'axes dont l'orientation qui n'est pas habituelle, n'est pas précisée ; certains symboles ne sont pas ceux que l'on utilise en général.

D'autre part, ces manuels étant la reproduction du cours enseigné par l'auteur, on y trouvera des exposés qui ont surtout un aspect théorique et qui ne sont pas suivis de bibliographie. Tout ce qui concerne des descriptions d'appareils, par exemple, les goniomètres servant à la mesure des dièdres cristallins, les modèles de forme cristalline et en général les applications aux lois et théorèmes énoncés, a été très peu développé. Ces descriptions et ces applications font normalement l'objet du programme des séances de travaux pratiques.

La DEUXIÈME PARTIE intitulée *Structures cristallines* comprend : *Chapitre 1* : Généralités sur les forces de liaison : les types principaux de liaison ; *Chapitre 2* : Structures des métaux : assemblages compacts de sphères, structures hexagonales compactes et structures cubiques faces centrées, assemblages pseudo-compacts, métaux cubiques

centrés ; *Chapitre 3* : Structures des sels, exemples de structures typiques ; *Chapitre 4* : Structures covalentes ; *Chapitre 5* : Structures à caractères intermédiaires : structures covalentes non dirigées, structures intermédiaires entre les structures ioniques et les structures covalentes ; squelettes à trois dimensions, structures à squelettes bidimensionnels, structures en chaîne, structures moléculaires, structures à radicaux simples.

Il faut noter dans cette deuxième partie, la définition très restrictive des structures ioniques qui se limitent à quelques types de structures ;  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  sont classées parmi les structures à caractère intermédiaire ; dans les figures, l'auteur utilise une représentation ancienne, cations plus gros que les anions, probablement pour marquer le caractère covalent de ces structures.

En annexe, on trouve la définition du réseau réciproque qui aurait mérité d'être mis plus en valeur dans la première partie du livre.

Le **Livre II**, *Cristallographie Physico-chimique* comprend les chapitres suivants : *Chapitre 1* : Notions de thermodynamique cristalline : énergie de structure, rappel de thermodynamique, signification physique de l'entropie, loi de Boltzmann ; *Chapitre 2* : Chaleur spécifique et chaleur latente : théorie de la chaleur spécifique ; changement de phase et chaleur latente ; *Chapitre 3* : Diffusion des atomes dans les cristaux : diffusion liquide, mécanisme de la diffusion solide, self-diffusion d'atomes marqués, diffusion des ions dans les cristaux ioniques ; *Chapitre 4* : Phénomènes superficiels—1. *Énergie de Surface* : énergie superficielle, tension superficielle, analyse thermodynamique, tension de vapeur des gouttelettes et des cristallites, tension interfaciale entre deux liquides, entre un solide et un liquide—2. *Adsorption* : variation de composition, diffusion superficielle, mesure de l'adsorption sur les solides, mécanisme de l'adsorption sur un cristal, phénomènes superficiels au contact de deux solides ; *Chapitre 5* : Polymorphisme : moyens d'étude, retards au changement d'état, transition pratiquement réversible, transformation irréversible, transformation martensitique ; *Chapitre 6* : Isomorphisme et solution solide : définition, domaine de stabilité dans les solutions solides, thermodynamiques des solutions solides, étude cristallographique des solutions solides ; *Chapitre 7* : Vieillessement des solutions solides : transformation ordre-désordre, précipitations solides ; *Chapitre 8* : La cristallisation : germination en phase fluide, croissance des cristaux et formes cristallines ; *Chapitre 9* : Association géométrique des cristaux : les macles, les fibres, l'épitaxie ; en appendice « La Corrosion ».

Dans ce livre II l'auteur a essayé de donner une vue d'ensemble des sujets qui relèvent de la physico-chimie des cristaux ; cette présentation est originale.

Les deux premiers chapitres sembleront peut-être élémentaires à des physico-chimistes, mais il

faut penser que ces livres sont aussi destinés aux étudiants en minéralogie qui trouveront ainsi un rappel des définitions essentielles des fonctions thermodynamiques.

Les chapitres 3 et 4 sur la diffusion des atomes dans les solides et sur les phénomènes de surface, ne sont peut-être pas traités avec toute la rigueur désirable, mais ces sujets en pleine évolution, font l'objet de nombreuses recherches. Le mérite de l'auteur est d'avoir attiré l'attention de l'étudiant sur ces phénomènes d'importance capitale.

Les questions relatives au polymorphisme et à l'isomorphisme sont traitées avec plus de détails (chapitres 5, 6, 7); peut-être pourrait-on discuter la tendance à assimiler solution solide de deuxième espèce et composé cristallin; les rapports entre les clathrates et l'austénite, entre les zéolites et les composés urée-paraffine, sont-ils si évidents que l'on puisse les décrire dans une même suite d'exemples? Le chapitre 8 fait état seulement d'une partie des théories sur la germination et la croissance des cristaux; les préférences de l'auteur pour une théorie — qui lui est personnelle — (croissance par couche dendritique) apparaissent nettement.

Mais ces critiques n'enlèvent rien à la valeur de ce travail qui a le grand mérite de donner une vue d'ensemble de problèmes actuels aussi importants pour le chimiste que pour le minéralogiste et d'être une excellente introduction à des sujets qui ne sont exposés que dans des ouvrages très spécialisés et très détaillés.

Il faut féliciter R. Gay d'avoir entrepris la rédaction de ces volumes où les sujets traités couvrent un important domaine de la Physique du Solide; ils représentent un travail considérable. Il est certain qu'il sera très utile, non seulement aux étudiants qui préparent une licence, mais aussi aux jeunes chercheurs qui commencent à travailler au Laboratoire. Les livres III « Radiocristallographie » et IV « Physique cristalline » sont en préparation.

Dans l'espoir d'éviter un prix de vente trop élevé, l'ouvrage a été édité en reproduisant le texte dactylographié. La présentation générale en souffre et malheureusement le prix n'est guère moins élevé que celui des livres édités à l'étranger qui, eux en général, sont très soignés. D'autre part, il reste trop de fautes typographiques. Souhaitons que l'Éditeur apporte à la présentation des deux derniers volumes tout le soin que mérite l'important travail de R. GAY.

A.-J. ROSE.

\* \*

**Edelsteine und Perlen**, par K. SCHLOSSMACHER, éditeur : E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 2<sup>e</sup> édition, 1959, 1 vol., 340 pages, 115 figures, 2 planches en couleurs, 155 × 245, prix : DM. 30.

La première édition de 1954, présentée dans ces colonnes par H. Curien (*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, bibliographie, 1954, 77, 1437-53) est augmentée de 60 pages et de 12 figures.

L'auteur aurait pu en ajouter bien d'autres. N'a-t-il pas vers 1927 repris en 871 pages (19 × 28) et en texte très serré, l'*Edelsteinkunde* de Max Bauer datant de 1896 et dont il doublait presque le texte bien que l'œuvre initiale comprît déjà 700 pages.

L'*Edelsteinkunde* du prof. Schlossmacher comportait d'importants développements techniques et scientifiques qui ne furent pas repris dans son *Edelstein und Perlen* de 1954. Cet ouvrage, réduit d'après-guerre, se trouvait complété par un guide pour la détermination exacte des gemmes, alors disponible en librairie. Ce guide est actuellement épuisé. Cela explique que 40 des 60 nouvelles pages de la 2<sup>e</sup> édition de *Edelstein und Perlen* sont consacrées à en développer la partie technique : propriétés des gemmes et moyens de les reconnaître. Les 20 autres traitent des gemmes plutôt sous l'angle commercial et la préoccupation créée par les nouveaux produits de synthèse et les imitations dont le nombre suit l'ascension des progrès industriels.

La synthèse du diamant et ses imitations, plus apparemment dangereuses que réellement, y sont bien exposées, le rutile synthétique et la fabulite (titanate de strontium) notamment. Une remarque est cependant à faire au sujet de cette dernière : l'auteur lui accorde une dureté de 6-6 1/2 alors qu'elle n'est que de 5-5 1/2. La publicité des concessionnaires de vente s'est du reste résignée à ne lui attribuer que 5 1/2 de dureté.

Cette deuxième édition que le professeur Schlossmacher a voulu maintenir « Ein Buch in der Mitte », comme il le mentionne lui-même, s'approche cependant davantage des données scientifiques indispensables que ne le faisait la première édition.

G. GOBEL.

\* \*

**Elektronen und Ionenprozesse in Ionenkristallen** par O. STASIW, éditeur : Springer-Verlag, Berlin, 1959, 1 vol., 307 pages, 107 figures, 160 × 240 prix : DM. 66.

Alors que de nombreuses monographies traitent des processus de diffusion ionique et de conductibilité ionique et électronique dans les solides, peu d'études d'ensemble ont été publiées sur les processus photochimiques dans les solides. C'est pourquoi le professeur Stasiw a orienté son exposé vers la description et l'explication de ce type de réaction dans l'état solide.

Les premiers chapitres sont consacrés à la description et à la statistique des défauts dans les cristaux ioniques, à la migration des défauts et



aux conséquences directes : diffusion et conductibilité.

La mise en évidence de réactions photochimiques fait le plus souvent appel aux techniques de la spectroscopie. L'auteur les décrit et montre quels résultats on peut en espérer dans le cas où les échantillons sont constitués par des cristaux ioniques idéaux, ou par des composés non stœchiométriques ou impurs.

Vient ensuite un exposé sommaire sur les défauts électroniques et les propriétés essentielles des semi-conducteurs, et un chapitre sur la conductibilité photoélectrique.

Puis on arrive aux deux chapitres essentiels sur les processus photochimiques dans les cristaux ioniques purs ou « dopés ». L'auteur y décrit les types de défauts ponctuels si divers qu'on sait faire apparaître par irradiation. Il donne de nombreux exemples : halogénures alcalins, halogénures d'argent, sulfure d'argent. Il montre aussi l'importance des interactions entre défauts ponctuels et dislocations.

Les deux derniers chapitres sont consacrés, l'un à l'étude des défauts par les techniques de la résonance magnétique, l'autre à l'utilisation de l'approximation adiabatique dans le cas des cristaux imparfaits.

Si la première moitié de l'ouvrage traite de sujets qui ont déjà fait l'objet de très bons exposés d'ensemble, la deuxième, consacrée aux interactions photon-cristal, est beaucoup plus originale et constitue une mise au point qui sera, sans aucun doute, vivement appréciée.

La présentation et l'illustration de l'ouvrage sont également dignes d'éloges.

H. CURIEN.

\* \* \*

**Mineralogy and geology of radioactive raw materials**, par E. Wm. HEINRICH, éditeur : Mc Graw-Hill, Londres, 1958, 1 vol., 654 pages, 200 figures, 160 × 235, prix : 112/6 d.

Ce livre tente de rassembler et de résumer le grand nombre de publications concernant les minéraux radioactifs et leurs gisements, publications dont la cadence s'est emballée depuis 1940.

L'auteur fournit une revue détaillée des nombreux minéraux radioactifs, plus du quart de l'ouvrage étant consacré à la minéralogie, puis il entreprend l'étude géologique tant descriptive que génétique des gîtes d'intérêt économique ou scientifique. Il essaye de fournir une classification génétique de ces gisements, apportant pour cela, sa remarquable connaissance de nombreux gîtes uranifères tant aux États-Unis qu'à l'étranger.

Je vais maintenant examiner en détail les différentes parties de ce traité en m'intéressant surtout à l'aspect minéralogique.

Sur les 150 pages réservées à la minéralogie, 125 décrivent les minéraux. Dans un premier chapitre, il examine les particularités géochimiques, les caractéristiques communes aux minéraux d'uranium et de thorium. Puis apparaissent les espèces minérales qui sont bien divisées en espèces, espèces douteuses et variétés ; les références sont remarquablement complètes, même pour les publications françaises. Les descriptions minéralogiques sont surtout orientées vers les propriétés chimiques et physiques, les gisements ou les conditions de formation, l'auteur n'insistant pas sur les faciès, sauf dans les cas où ils ont une importance génétique.

Je ferai quelques remarques et critiques ; en particulier, l'auteur donne assez souvent la préférence aux résultats des travaux anglo-saxons en ce qui concerne les formules chimiques, on peut le voir pour la becquerélite, la phosphuranilite, la renardite, la sengiërite, la parsonsite (d'ailleurs orthographiée systématiquement « parsonite ») possède toujours ses deux molécules d'eau plus qu'hypothétiques ; enfin la discussion de la ianthinite et « ianthinite française » est peu claire, ce qui d'ailleurs est bien excusable. Il est aussi regrettable de n'avoir que quelques raies des diagrammes de rayons X, ce qui est totalement inutile pour la plupart des espèces uranifères dont les diagrammes sont souvent très proches.

Il convient de noter l'intéressant chapitre concernant les minéraux à radioactivité accessoire : apatite, xénotime, zircon, opale, etc...

En ce qui concerne la description des gisements on peut sans réserve admirer le travail de l'auteur qui a dû résumer sans trop déformer et parfois expliciter des publications souvent prolixes et quelquefois contradictoires.

Chaque chapitre sur les types de dépôts : syn-génétiques dans roches ignées — pegmatitiques — de carbonatites — pyrométasomatiques et hypothermaux — mésothermaux — épithermaux — épigénétiques stratiformes — de phosphorites — schistes carburés — placers — dépôts secondaires, comprend au moins un paragraphe résumant la minéralogie, les paragenèses, les fréquences.

Dans le chapitre 8, concernant les gîtes mésothermaux on trouve les paragraphes : minéralogie, altération des épontes, roches encaissantes, distribution des gisements.

Des chapitres sont particulièrement intéressants : origine du Witwatersrand où l'auteur se montre plutôt hydrothermaliste, la longue description des gîtes du Colorado Plateau, la discussion sur l'origine des gîtes épigénétiques, passionnante pour un géochimiste. Remarquable est aussi la description des gîtes épithermaux français.

L'auteur qui garde toujours un souci minéralogique, citant, par exemple, la taille maximale des minéraux rencontrés, se laisse parfois emporter

par son sujet et considère l'uranium comme le fait principal de certains gîtes où il ne joue qu'un rôle accessoire (cf. p. 251 pour Bou Azzer où « cobalt minerals also are known »).

L'ouvrage se termine par une remarquable bibliographie avec 1350 titres environ, les tables de matières sont très détaillées, de nombreuses et excellentes figures illustrent ce livre.

En conclusion, il s'agit d'un traité très complet, parfois trop au détriment de la clarté qui par sa tenue et les connaissances de l'auteur, se montre absolument nécessaire pour tout minéralogiste ou géologue s'intéressant ou ayant à connaître des minéraux radioactifs et de leurs conditions de dépôt.

C. GUILLEMIN.

\* \* \*

**Les matières premières nucléaires. État des connaissances après la Conférence de Genève (septembre 1958),** Note du C. E. A., n° 261, éditeur : Service de Documentation du C. E. A., Saclay, mai 1959, 1 vol., 165 p. + 40/B p., 210 × 270.

Ce travail, rédigé par un groupe d'ingénieurs du Commissariat à l'Énergie Atomique, a pour but de réunir sous une forme très condensée l'essentiel des renseignements apportés par la 2<sup>e</sup> Conférence Internationale pour l'utilisation pacifique de l'énergie atomique, dans le domaine des matières premières nucléaires. Les renseignements ont été complétés lorsque cela était nécessaire, par des éléments tirés de publications diverses parues à la même époque.

Sur le plan géologique, des études de portée générale ont été présentées sur la géochimie et la métallogénie de l'uranium. Elles concernent la répartition de l'uranium primaire dans les roches, son transport et sa précipitation, les processus d'altération des minerais, l'étude des phénomènes hydrothermaux et des paragenèses, l'étude des déséquilibres radioactifs et des isotopes ainsi que des déterminations d'âge et l'étude du radon. L'étude des provinces et terrains favorables conduit à décrire les divers types de gîtes d'uranium. Dans le domaine minéralogique, si des études d'espèces ont été présentées, ce sont surtout les méthodes d'analyse utilisées en laboratoire, ou sur le terrain, qui ont fait l'objet de publications.

Les méthodes de prospection qui ont été décrites avec le plus de détail sont les méthodes géochimiques et radiométriques. Enfin, deux études de synthèse sur l'emploi des diverses méthodes de prospection ont été présentées par des auteurs français.

Plusieurs études ont été consacrées aux méthodes d'exploitation des minerais et à la protection du personnel des exploitations. Mais un nombre

beaucoup plus élevé de communications décrit les différents modes de concentration des minerais, soit par voie physique, soit par voie chimique.

Une importante partie de cet ouvrage de synthèse est consacrée à l'économie des matières nucléaires. Ce travail fait le point des problèmes de prix de revient, de production, de réserves de minerai et envisage les perspectives d'avenir.

Bien entendu, pour l'ensemble des sujets étudiés, l'accent est mis principalement sur l'uranium mais les autres métaux nucléaires (thorium, beryllium, zirconium, lithium) sont également passés en revue.

La bibliographie (541 titres) est classée par sujet, ce qui permet d'exploiter aisément les documents publiés à Genève.

\* \* \*

**Out of the Sky, An introduction to meteoritics,** par H. H. NININGER, éditeur : Dover Publications, New York, 1959, 1 vol., 336 pages, 22 figures, 52 planches, 135 × 205, prix : \$ 1.85.

Ce livre de popularisation d'un style clair et vivant, est animé par l'intérêt passionné de l'auteur pour son sujet, ainsi que par sa grande expérience personnelle. Ses publications antérieures (124 titres) en ont certainement facilité la rédaction. Comme sources, l'auteur utilise presque exclusivement la littérature américaine. Dans le chapitre sur l'origine des météorites, il cite une dizaine de noms étrangers, dont le plus récent date de 1910 (Wahl). Il mentionne, mais ne cite pas A. Lacroix en parlant des tectites ; cependant en faisant une révision des cratères-météorites, il réserve une place assez importante aux cratères-météorites de Sibérie, d'Estonie et d'Australie.

Bien que d'après l'auteur « Ce volume est destiné à ceux qui cherchent à connaître plus intimement notre planète et son entourage cosmique », il parle peu des planètes en général, mais consacre 17 pages à la Lune, et ceci dans le but de démontrer que le relief lunaire est dû aux impacts des météorites dont le résultat serait comparable à la formation des cratères-météorites sur la terre.

On trouve dans ce livre de nombreux renseignements sur les météorites, leur structure, leurs compositions chimique et minéralogique, leur morphologie, ainsi que des réflexions sur la résistance que l'on oppose aux corps déplacés à grande vitesse dans l'atmosphère, etc...

Sa valeur principale consiste dans la présentation et la discussion des méthodes susceptibles de faciliter la recherche des météorites et d'enrichir les collections.

Un paragraphe très instructif traite du programme planifié de la recherche des météorites nouvelles et d'exploration détaillée des lieux des chutes déjà connus.

Arrivé à la conclusion que seule la recherche organisée et systématique des météorites peut utilement augmenter les collections, Nininger a proposé en 1923 un plan de travail qui a été mené à bien durant 27 ans en collaboration avec plusieurs institutions américaines. Les principes essentiels de ce plan consistent dans l'étude des conditions des chutes et l'éducation de la population par des conférences ou des articles dans les journaux. Ces efforts tendaient à faire connaître le plus largement possible au grand public, y compris les cultivateurs, les ouvriers et les écoliers, les caractères distinctifs des météorites par rapport aux roches terrestres. Il a insisté également sur l'intérêt qu'il y a à enrichir les collections nationales par ces uniques témoins du monde extra-terrestre. Au bout de 6 ans, on a commencé à obtenir des résultats tangibles. Nininger cite plusieurs exemples de succès rapides de ce plan.

Il ouvre en outre un nouveau chapitre sur la découverte des météorites dissimulées sous une couche légère de terre labourée ou ensevelies plus profondément, les dénommant des météorites « souterraines ». On aurait la chance en retournant sur le lieu de la chute connue de retrouver des fragments ensevelis.

Il attire aussi l'attention sur la reconnaissance des météorites modifiées par l'oxydation ou un autre processus chimique qui leur donne un aspect très différent de celui qu'elles possèdent à l'état intact.

Les collections de météorites américaines occupent actuellement la première place dans le monde.

Je me permets d'ajouter que la collection du Muséum, avec 78 exemplaires recueillis en territoire français et 642 appartenant à d'autres pays, y compris les anciennes possessions françaises, peut être considérée comme la seconde en Europe, après celle du British Museum.

E. JÉRÉMINE.

\* \* \*

**Principles of Mineralogy**, par W. H. DENNEN, éditeur : Ronald Press Company, New York, 1959, 1 vol., 429 pages, 154 figures, 155 × 235, prix : \$ 7.50.

Deux chapitres essentiels, les principes généraux (211 pages) et la description des espèces minérales (198 pages) composent cet ouvrage.

La première partie traite des opérations de symétrie qui sont clairement explicitées par de nombreuses figures.

On remarque ensuite un très bon chapitre sur les notions fondamentales de cristallographie ; l'auteur examine rapidement quels sont les caractères physiques et chimiques des minéraux et présente une étude assez générale consacrée à la géochimie dans son sens le plus large.

En dehors de toutes les données classiques, nous devons noter un essai de définition des termes permettant de caractériser les modifications des faciès d'un minéral, de capillaire à botryoidal, chaque adjectif est illustré par un dessin qui aurait d'ailleurs eu intérêt à être remplacé par une photographie. Un tableau identique est consacré aux cassures et clivages.

Nous avons noté un chapitre fort bien venu sur la croissance des cristaux, par contre il n'est aucunement fait mention des propriétés optiques et de leur importance pour la détermination des espèces. Des tests chimiques sont présentés sous forme de tableau donnant d'utiles renseignements pour caractériser les composants des espèces minérales. Il semble cependant qu'une place trop importante a été réservée aux techniques du chalumeau qui est aujourd'hui bien dépassé.

La seconde partie est consacrée à la description de 173 espèces minérales avec, pour chaque description, le plan suivant : cristallographie, structure, faciès — propriétés physiques — caractère de reconnaissance — association et gisement — altération — possibilités de confusion — variété — minéraux secondaires.

Ces descriptions simples ne comportant aucune donnée optique sont très classiques, certaines espèces sont accompagnées d'un croquis qui malheureusement ne présente souvent que de très lointaines ressemblances avec le minéral.

Il y a peu d'erreurs, tout au plus, peut-on signaler que la notion d'espèce n'est peut-être pas très bien soulignée et des mélanges limonite, gummite sont considérés comme des espèces minérales.

Il s'agit là d'un manuel pour débutant qui a surtout pour intérêt de bien montrer les relations entre la structure et certaines propriétés physiques.

R. PIERROT.

\* \* \*

**A Diderot pictorial encyclopedia of trades and industry**, par Denis DIDEROT, publié par Ch. Coulston Gillispie, éditeur : Dover Publications Inc., New York, 1959, 2 vol., 30 pages d'introduction, 485 planches, Index, 230 × 310, prix : 2 vol. : \$ 18.50.

Saluons la publication de ce bel ouvrage qui reproduit 485 planches de l'*Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*, dont le premier volume parut en 1751. Regrettons simplement que l'idée n'en soit pas venue plus tôt à des éditeurs français.

Les planches contenues dans les deux tomes sont parfaitement reproduites et 87 d'entre elles sont réservées aux industries extractives et à la métallurgie, les autres sujets traités étant d'une extrême variété, allant de l'agriculture à la joaillerie.



lerie en passant par les Arts de la Guerre, la verrerie, les textiles, l'imprimerie et les nombreux métiers qui florissaient déjà à l'orée des Temps Modernes.

Toutes ces gravures représentent l'état de la France paysanne, ouvrière et commerciale avant la Révolution et avant l'ère de la vapeur. En tournant ces pages, nous participons à la vie journalière de la France bourgeoise, celle de Chardin, non celle de Watteau ou de Van Loo.

Si nous considérons plus spécialement les industries extractives et les opérations métallurgiques, les planches qui y sont consacrées illustrent les méthodes de prospection (l'emploi de la Verge de Jacob ne fera sourire que ceux qui ignorent l'importance actuelle de cette superstition), les techniques d'exploitation utilisées dans les mines métalliques, les mines de charbon, les carrières et les méthodes de raffinage des métaux et de différents produits minéraux comme le soufre, l'alun, les vitriols.

Dans le folklore, les cavités de la Terre et donc les mines sont domaines des démons et les mineurs, une race à part; la superstition était certes la cible préférée des Encyclopédistes, mais cependant nombre de planches montrent une influence des anciennes croyances sur le subconscient des artistes. C'est le romantisme et parfois l'archaïsme de ces gravures qui les rendent agréables à nos yeux d'hommes du  $xx^e$  siècle que nous croyons, à tort, surtout dans l'art des mines au sens général, débarrassés des idées superstitieuses.

Les notes jointes à chaque planche et les introductions des divers chapitres sont écrites par un ami de la France connaissant parfaitement ses goûts anciens et modernes et doué de plus d'un humour très agréable. L'introduction générale est un véritable essai sur la conception, la réalisation et la place de l'Encyclopédie dans le «*Siècle de Lumière*».

Pour conclure, il s'agit d'un ouvrage remarquable, réalisé admirablement à bas prix et nécessaire à toute personne s'intéressant à l'histoire des Sciences ou plus généralement à l'histoire de notre civilisation moderne.

C. GUILLEMIN.

\* \*

**Vector Space and its application in crystal-structure investigation**, par M. J. BUERGER, éditeur : J. Wiley, New York, 1959, 1 vol., 347 pages, 186 figures, 155 × 235, prix : \$ 12.

Le livre de M. J. Buerger s'adresse particulièrement aux chercheurs qui s'occupent des structures cristallines.

En effet, la fonction de Patterson calculée à partir des intensités des rayons X diffractés par les plans réticulaires des cristaux est fort intéressante, car elle ne fait intervenir que des résultats

expérimentaux et, est indépendante de la phase, donnée non accessible à l'expérience, mais indispensable pour déterminer la densité électronique d'un cristal. L'auteur en appliquant sa théorie de l'espace vectoriel, passe par une construction géométrique simple de la fonction de Patterson, à la représentation réelle de la densité électronique du cristal.

Dans la première partie, il définit toutes les propriétés de la fonction de Patterson et détaille les différents types de fonction utilisés avec succès par les cristallographes dans des cas particuliers.

L'interprétation des diagrammes de Patterson et en particulier des sections de Harker, peut être facilitée en les transformant en un «*diagramme d'implication*» dont la propriété est la suivante : à la position de chaque atome réel sur une projection de Fourier-Bragg, correspond un pic sur le diagramme d'implication. Plusieurs exemples sont donnés de l'utilisation de ces diagrammes : tourmaline, néphéline.

Dans la deuxième partie du livre, l'auteur considère la synthèse de Patterson comme un ensemble de vecteurs d'une suite de points et pondérés et il imagine une fonction de recherche d'images (fonction produit, fonction minimum et fonction somme) qui permettrait d'interpréter directement la fonction de Patterson et d'obtenir la structure.

La superposition de plusieurs pics accroît malheureusement les difficultés et limite les possibilités de cette méthode, mais des exemples de structures résolues par interprétation de projections de Patterson ou de Patterson à trois dimensions sont exposés dans le dernier chapitre.

Cet ouvrage est fort bien présenté et est accompagné de nombreuses et récentes références bibliographiques. Il sera très certainement accueilli avec plaisir par les cristallographes.

P. HERPIN.

\* \*

**L'altération des granites calco-alcalins et des granodiorites en Côte d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés**, par N. LENEUF, éditeur : Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer, Paris, 1959, 1 vol., 210 pages, 44 figures 155 × 235.

L'auteur nous présente tout d'abord son terrain d'étude : sol et sous-sol, climat, végétation. Nous sommes dans une région granitique, tropicale et forestière.

Suivent 130 pages où se succèdent les descriptions et analyses de roches saines et altérées, prélevées en de nombreux points. Remarquons que le feldspath potassique est toujours appelé «*microcline*»; que le quartz est identifié aux rayons X tantôt par la raie 3,33, tantôt par la

raie 4,21 (avec des variations de 4,29 à 4,23), mais, heureusement, le plus souvent par les deux raies. Ces analyses, faites en fonction du site (surface aérienne, surface diaclasique, roche massive profonde) permettent de distinguer une phase d'altération assurant la transformation complète de la roche fraîche en un matériau minéral meuble, et la phase pédogénétique, davantage liée à des actions superficielles d'ordre climatique et biologique. (Étude des sols proprement dits : sols de plateaux, de bas de pente, de talwegs, sols organiques des dômes granitiques.)

Enfin, dans la troisième partie, l'auteur tire les conclusions de l'étude précédente. Il précise la nature des phases argileuses en relation avec les conditions de drainage : phase kaolinique-gibbsitique avec bon drainage ; kaolinique-montmorillonitique avec drainage insuffisant. Les minéraux kaoliniques se formeraient par silicification de la gibbsite ou de gels d'alumine, en conditions modérément acides. La phase montmorillonitique est instable et transitoire.

Les bilans chimiques établis par rapport à l'alumine, indiquent que 1/2 à 1/3 de la silice combinée et 1/3 de la silice du quartz seraient solubilisées au cours de l'altération. Dans les différents horizons du sol, les valeurs du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  représentent un état chimique des matériaux, mais ne peuvent être considérées comme représentatives d'une intensité de latéritisation susceptible de servir de comparaison pour des sols issus de roches-mères variées évoluant sous des climats tropicaux différents.

Des résultats obtenus dans le calcul de la vitesse d'altération montreraient que la latéritisation est un phénomène relativement lent, même sous les conditions intertropicales les plus humides. D'après cette vitesse, la pénélaine ancienne daterait du Nummulitique.

M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY.

\* \*

**Les traceurs radioactifs en métallurgie physique**, par C. LEYMONIE, préface du professeur P. LACOMBE, éditeur : Dunod, Paris, 1960, 1 vol., 240 pages, 43 figures. 14 × 22, prix : 32 NF.

Utilisés dans un grand nombre de domaines les isotopes radioactifs ont contribué pour une bonne part à accroître nos connaissances en métallurgie physique au cours des dix dernières années.

C'est l'état actuel de cette question que M. Leymonie nous présente dans ce livre récemment publié chez Dunod.

L'ouvrage comprend quatre chapitres : *Chapitre I* : Généralités ; 1.1. Les isotopes radioactifs ; 1.2. Propriétés des rayonnements de désintégration ; 1.3. Détection des rayonnements de

désintégration ; 1.4. Les traceurs radioactifs en métallurgie ; *Chapitre II* : Diffusion ; 2.1. Généralités sur la diffusion intermétallique ; 2.2. Méthodes d'étude de la diffusion en volume à l'aide des traceurs radioactifs ; 2.3. Résultats ; 2.4. La diffusion intergranulaire ; 2.5. La diffusion superficielle ; 2.6. Diffusion de quelques métalloïdes dans les métaux ; 2.7. Diffusion dans les métaux liquides ; *Chapitre III* : Ségrégations ; 3.1. Ségrégations de coulée ; 3.2. Fusion des joints de grains ; 3.3. Ségrégations à l'état solide ; 3.4. Modification des alliages aluminium-silicium ; 3.5. Répartition préférentielle du soufre au cours du chargement du fer en hydrogène cathodique ; *Chapitre IV* : Réactions et mécanismes superficiels ; 4.1. Échanges et déplacements entre un métal et une solution ionique ; 4.2. Corrosion et inhibition ; 4.3. Oxydation et sulfuration des métaux ; 4.4. Étude du frottement et de l'usure ; *Chapitre V* : Équilibre d'une vapeur et d'une phase condensée. Équilibres dans les laitiers ; 5.1. Équilibre entre une vapeur et une phase condensée ; 5.2. Condensation des vapeurs métalliques ; 5.3. Équilibres dans les laitiers.

Le premier chapitre, d'un niveau accessible au lecteur non spécialisé en radioactivité, rappelle certaines notions de radioactivité et donne un bref aperçu des méthodes expérimentales de détection actuellement employées. Les chapitres suivants traitent des applications telles que diffusion, ségrégations de coulée et à l'état solide, réactions et mécanismes superficiels (échanges, corrosion, oxydation, frottement, équilibres thermodynamiques, etc...). Parmi celles-ci l'étude de la diffusion et plus particulièrement de l'auto-diffusion a fait l'objet d'un examen critique et comparé des méthodes proposées par les écoles anglaise, américaine et soviétique, pour appliquer la plus convenable d'entre elles au cas particulier du fer.

Notons enfin que l'auteur au cours de son exposé insiste sur la nécessité d'associer dans toute la mesure du possible, les méthodes directes autoradiographique et microscopique.

Ce livre, dont la lecture ne requiert que des connaissances élémentaires de métallurgie, intéresse métallurgistes et physiciens de l'état solide, spécialistes de radioactivité, qui pourront y trouver des exemples d'application de leurs techniques, et les étudiants en Sciences.

\* \*

**Grundlagen und anwendung der röntgen-feinstruktur-analyse**, par H. NEFF, éditeur : R. Oldenbourg, München, 1959, 1 vol., 447 pages, 349 figures, 49 tableaux, 160 × 245, prix : DM 73.

Ce livre comprend essentiellement quatre parties. Dans la première partie, l'auteur expose les propriétés générales des rayons X, les principaux

types d'appareils et la cristallographie géométrique. Dans la seconde partie, il traite rapidement la diffraction des rayons X par les cristaux, depuis la loi de Bragg, jusqu'aux déterminations des structures cristallines.

La partie essentielle du livre est consacrée à la diffraction des rayons X par les poudres cristallines. Les divers procédés sont décrits et illustrés par de nombreuses photographies des appareils correspondants. Le dépouillement des diagrammes, leur indexation, les corrections à apporter aux divers résultats, complètent le chapitre très détaillé sur la mesure des paramètres et la précision que l'on peut en attendre.

Ces méthodes d'investigation rendent de grands services aux chimistes pour l'identification des substances et même des mélanges (cartes A. S. T. M.), elles peuvent aussi donner des renseignements précieux sur le désordre dans les cristaux, la grosseur des grains, les textures et les corps amorphes.

Quelques types de structures cristallines à liaisons ioniques et covalentes ainsi que quelques exemples de silicates et de corps organiques, terminent ce livre qui, présenté agréablement et complété d'une longue bibliographie, peut rendre des services aux étudiants et aux chercheurs.

P. HERPIN.

\* \* \*

**Technique métallographique**, par A. Roos, éditeur : Dunod, Paris, 1960, 1 vol., 132 pages, 125 figures, 14 × 22, prix : 13,50 NF.

Ce manuel que vient de nous adresser la maison Dunod a pour objet de permettre aux débutants d'acquérir les *tours de main* nécessaires en pratique et aux nouveaux techniciens les connaissances des métallographes de laboratoires. S'adressant au personnel de fabrication comme aux spécialistes, il permettra aux ingénieurs, techniciens, étudiants-opérateurs, aides-opérateurs, agents de laboratoires, de mesurer le domaine d'application de la micro et de la macrographie et de se perfectionner dans leur emploi.

L'ouvrage comprend huit chapitres : *Chapitre I* : Historique ; *Chapitre II* : Surface et principes de la métallographie ; *Chapitre III* : Préparation des éprouvettes ; *Chapitre IV* : Technique du polissage ; *Chapitre V* : L'attaque métallographique et la préparation finale des surfaces ; *Chapitre VI* : Polissage électrolytique ; *Chapitre VII* : Macrographie ; *Chapitre VIII* : Exemples de macrographies et micrographies.

L'auteur y résume les méthodes de polissage mécanique et d'attaque et donne les formules nécessaires pour le polissage électrolytique, l'attaque chimique et l'attaque anodique. La nouvelle technique de Jacquet d'examen des répliques par transparence est également développée.

Les exemples cités permettront aux opérateurs de suivre les étapes, de comparer les résultats des divers modes de préparation et d'éviter ainsi des erreurs et des défauts de préparation.

Il faut noter que les diverses micrographies et macrographies ont été exécutées dans un laboratoire industriel : les méthodes et les appareils employés sont donc ceux que les métallographes utilisent dans la pratique courante de leur métier.

\* \* \*

**Dana's Manual of Mineralogy**, revu par C. S. HURLBUT, Jr., éditeur : John Wiley and Sons, New York, 1959, 17<sup>e</sup> édition, 1 vol., 609 pages, 634 figures, 150 × 235, prix : \$ 11.50.

Cette nouvelle édition témoigne, à la 7<sup>e</sup> fois de l'attraction des Anglo-Saxons vers la minéralogie et d'un souci de mise à jour extrêmement louable.

La minéralogie descriptive y tient 380 pages sur un total de 600, ce qui semble indiquer qu'il s'agit surtout d'un manuel de minéralogie destiné à des amateurs ou à des étudiants encore à l'orée de cette discipline.

Cela n'a pas empêché C. S. Hurlbut — et on ne peut qu'être d'accord avec lui — de présenter la minéralogie, avant tout, sous son aspect cristallographique. Il traite en une trentaine de pages de la structure de la matière, des différents types de liaison, etc..., rendant claires et accessibles à tous, les données essentielles de la cristallographie. Il peut ensuite, dans sa minéralogie descriptive, faire précéder l'étude de chaque famille (il suit la classification du « System of Mineralogy » et de Strunz) des données cristallographiques qui font prévoir et expliquent l'ensemble des propriétés physiques des différents membres. Sa présentation des différentes familles de silicates est, en particulier, remarquable de clarté, avec ses nombreux schémas et dessins de structures.

Son souci de « mise à jour » le conduit néanmoins, à mon avis, à certains excès. Si, dans les généralités, il a développé, à juste titre, son chapitre « Cristallographie » (150 pages sur 220), je ne pense pas qu'on puisse être d'accord avec la volonté systématique d'« oublier » les propriétés optiques des minéraux. Le lecteur ignore que, parmi les propriétés physiques des minéraux, il existe des propriétés optiques, liées à la cristallographie, et qui servent aussi bien à la détermination qu'à l'étude d'un minéral...

Par contre, le lecteur se servira encore du chalumeau, comme méthode d'identification chimique (11 pages) et apprendra (9 lignes) que les méthodes microchimiques n'ont pas leur place dans cet ouvrage.

La minéralogie descriptive (mise à part l'ab-



sence complète de propriétés optiques...) me paraît bien faite et complète : des données économiques (difficiles en général à rassembler) sont jointes, chaque fois qu'il est possible, à l'étude du minéral. On pourrait faire quelques critiques de détail (un peu rapide pour les sulfures et les argiles, par exemple : une page et demie pour toutes les argiles), mais celles-ci s'effacent devant la quantité des renseignements accumulés et surtout la remarquable présentation cristallographique des différentes espèces. Il faut insister par

ailleurs, sur l'abondance des photos et illustrations, qui facilitent grandement la lecture.

En conclusion, cette nouvelle édition me semble extrêmement intéressante par le fait qu'elle initie immédiatement le débutant en minéralogie, à l'aspect cristallographique ; elle est donc à conseiller. Sa présentation très agréable par ailleurs, ne peut qu'engager le lecteur à pénétrer plus avant dans cette science complexe qu'est la minéralogie.

C. LÉVY.

DATES DE PUBLICATION  
du **Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie** :  
Nos 1-3... avril      4-6... juillet      7-9... octobre      10-12... janvier

*Le Secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.*

## Étude de la mobilité de l'eau et des cations dans quelques zéolites par relaxation diélectrique et résonance magnétique nucléaire

PAR P. DUCROS,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

**Sommaire.**— Pour préciser le comportement dynamique des molécules d'eau et des cations dans les zéolites, l'auteur a étudié la résonance magnétique nucléaire des protons et l'absorption diélectrique, spécialement dans la chabasie, minéral typique de la famille des zéolites.

L'étude magnétique a permis de mettre en évidence un profil de raie de résonance d'un type nouveau composé de deux raies fines identiques, d'écartement variable avec l'orientation du cristal et la teneur en eau. Ce type de doublet et ses variations sont interprétés à partir des mouvements de rotation et de diffusion des molécules d'eau dans le champ cristallin anisotrope. Les variations de la largeur de raie avec l'orientation du cristal et la température (150 à 300° K) ont été étudiées. La congélation de l'eau zéolitique ne fait pas apparaître de phénomène coopératif mais présente des analogies avec la congélation pâteuse.

L'intérêt que peut présenter la résonance magnétique nucléaire dans les zéolites pour l'étude statique et cinétique de certains équilibres chimiques ou isotopiques a été mis en évidence.

L'auteur a adapté à l'étude des minéraux les techniques de mesure de relaxation diélectrique, en particulier par la mise au point d'une cellule de mesures à température et à atmosphère contrôlées. Un domaine de relaxation diélectrique a été mis en évidence en ondes kilométriques à température ordinaire, dans la chabasie. Son évolution avec la température, la teneur en eau et la nature des cations a permis de l'attribuer à la mobilité des cations  $\text{Ca}^{++}$ . L'interaction des mouvements des molécules d'eau et des cations a pu être étudiée, ainsi que la dispersion du temps de relaxation. Un second domaine de relaxation diélectrique a été mis en évidence à basse température et attribué, par comparaison avec les résultats des mesures magnétiques, à la rotation des molécules d'eau.

Les résultats obtenus ont été confrontés avec les nombreuses études physico-chimiques publiées sur les zéolites. L'auteur propose un modèle de l'eau zéolitique, qui permet d'en expliquer les diverses propriétés.

### INTRODUCTION

De nombreux minéralogistes, cristallographes et physico-chimistes ont eu l'attention attirée par les remarquables propriétés des alumino-silicates hydratés de la famille des zéolites. La mobilité exceptionnelle de l'eau, le caractère réversible de son départ, les propriétés d'échange d'ions ainsi que les propriétés de sorption des cristaux déshydratés ont fait l'objet de multiples travaux.

Depuis 1953, ces corps ont fait leur entrée sur le marché industriel. La synthèse de plusieurs

zéolites a été réalisée à la pression atmosphérique et à des températures voisines de 100° C (Brevets Union Carbide). Ces zéolites synthétiques sont utilisées comme sorbants sélectifs ou « tamis moléculaires » (Barrer, 1944 a et b ; Barrer et Bratt, 1959 ; Breck, 1956) pour la chromatographie des gaz, pour la séparation des paraffines dans le pétrole brut, etc... Récemment, la désorption, contrôlée des catalyseurs de durcissement des caoutchoucs dans ces cristaux, a fourni un moyen efficace pour maîtriser cette réaction.



Plusieurs études structurales de la chabasie ont été effectuées par diffraction des rayons X (Dent, 1958; Nowacki, 1958; Wyart, 1933), elles n'ont pas conduit à des résultats complets. Les difficultés proviennent surtout du grand nombre d'atomes contenus dans la maille et de la mobilité des molécules d'eau et des cations.

Il était naturel, pour approfondir la connaissance de cette famille de minéraux, d'utiliser certaines techniques physiques récemment mises au point. Nous avons cherché à préciser la nature des liaisons existant entre l'eau, les cations mobiles et le squelette cristallin, en essayant d'atteindre les propriétés dynamiques des molécules d'eau et des cations à l'échelle atomique. Deux méthodes nous ont paru susceptibles de fournir de telles informations : l'étude de la relaxation diélectrique et la résonance magnétique nucléaire.

Nous avons étudié principalement, la chabasie qui possède une teneur en eau particulièrement élevée. Nos échantillons étaient des cristaux naturels provenant de Paterson (New-Jersey, U. S. A.) et d'Aussig (Bohême).

Certaines expériences ont été réalisées sur d'autres zéolites afin de pouvoir opérer des comparaisons :

- Heulandite de Béruford (Islande)  $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_7 \text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  monoclinique ;
- Natrolite de Puy-Marmand (Auvergne)  $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  orthorhombique ;
- Analcime du Tyrol  $\text{Na Al Si}_2 \text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cubique ;
- Harmotome d'Audreasberg  $\text{Ba}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_{12} \text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  monoclinique ;
- Thomsonite de Pouzac (Hautes-Pyrénées)  $\text{Na Ca}_2 [\text{Al}_2 (\text{Si}, \text{Al}) \text{Si}_2 \text{O}_{10}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  orthorhombique ;
- Laumontite de Baveno  $\text{Ca} [\text{Al Si}_2 \text{O}_6]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  monoclinique ;
- Stilbite des îles Féroë  $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_7 \text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  orthorhombique ;
- Scolécite d'Islande  $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  monoclinique ;
- Édingtonite de Bohlet Videnas (Suède)  $\text{Ba Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  orthorhombique ;
- Tamis moléculaire synthétique type A,  $\text{Na}_{12} \text{Al}_{12} \text{Si}_{12} \text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  cubique ;
- Tamis moléculaire synthétique type X, possédant la structure cubique de la faujasite et de composition  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2,67\text{SiO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  ;
- Chlorure de cobalt triéthylène-diamine racémique  $\text{Co} (\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_3 \text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

hexagonal dont les monocristaux ont été obtenus par évaporation du solvant, à partir d'une solution aqueuse.

## STRUCTURE DE LA CHABASIE

La formule chimique est voisine de  $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, le rapport Al/Si peut varier de 1/2. Les analyses chimiques indiquent des variations de 0,43 à 0,61. De plus, les cations  $\text{Ca}^{++}$  peuvent être partiellement remplacés par d'autres cations alcalins ou alcalino-terreux, le nombre total des charges électriques positives de ces cations restant égal au nombre des atomes Al. Ces échanges d'ions sont facilement réalisables au laboratoire sans modification du reste de la structure.

Les cristallographes qui ont étudié la chabasie s'accordent à attribuer à ces cristaux le groupe de symétrie  $R \bar{3} m$  et les paramètres rhomboédriques  $a = 9,35 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 94^\circ 37'$ . Les cristaux naturels présentent la forme de rhomboèdres (100) généralement maclés soit par rotation de  $60^\circ$  autour de l'axe ternaire (cas le plus fréquent) avec pénétration, soit suivant le plan (100) (direction de clivage facile) qui est un plan de composition.

Un arrangement des atomes dans la maille a été proposé par J. Wyart (1933) sur la base d'études de la diffraction des rayons X. Cette structure permettait difficilement d'expliquer les propriétés de sorption de la chabasie (Kington et Laing, 1955). Aussi, deux équipes de cristallographes, l'une suisse (Nowacki, Koyama, Mladek, 1958) l'autre américaine (Dent, Smith, 1958) ont proposé indépendamment une nouvelle structure dont seule la projection parallèlement à l'axe ternaire est identique à celle de

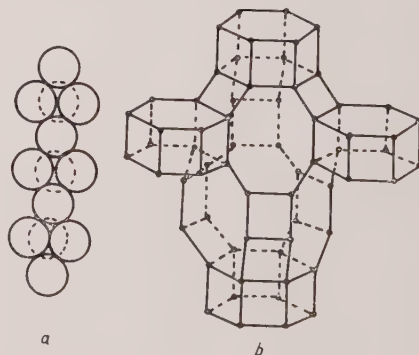


FIG. 1. — a) Empilement schématisé des molécules d'eau dans une cage (Chabasie). b) Position des atomes (Si, Al) dans la maille de la chabasie (Dent et Smyth).

J. Wyart. La figure 1 b indique la position des atomes Si ou Al qui sont entourés de quatre atomes d'oxygène. Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$ , ou  $\text{AlO}_4$  ont leurs sommets communs de telle sorte que chaque oxygène est lié à deux atomes Si ou Al. Les atomes (Si, Al) sont situés sur un ensemble de doubles-hexagones de même axe qui se déduisent de l'un d'entre eux par les translations du réseau rhomboédrique. Les tétraèdres ainsi liés constituent un squelette structural. Cet enchaînement laisse vide de grandes cages dans lesquelles se logent les molécules d'eau. Ces cages communiquent par un réseau de canaux parallèles aux directions  $[100]$ ,  $[010]$  et  $[001]$ , le passage d'une cage à l'autre se faisant à travers un anneau de huit tétraèdres.

La position des atomes de calcium sur l'axe des hexagones (Si, Al) a été établie par Wyart (1933). Nous l'avons retrouvée (Ducros et Rimsky, 1960) à l'aide d'une projection de Bragg réalisée au photosommateur de von Eller, à partir des intensités des taches de diffraction d'un cliché de rétigraphe de Rimsky (fig. 2). Les signes des facteurs de structure ont été déduits de la position des atomes Si et Al. Dans l'espace, les atomes  $\text{Ca}^{2+}$  doivent être proches du centre des hexagones. Ils compensent chacun la charge de deux tétraèdres ( $\text{AlO}_4$ ).

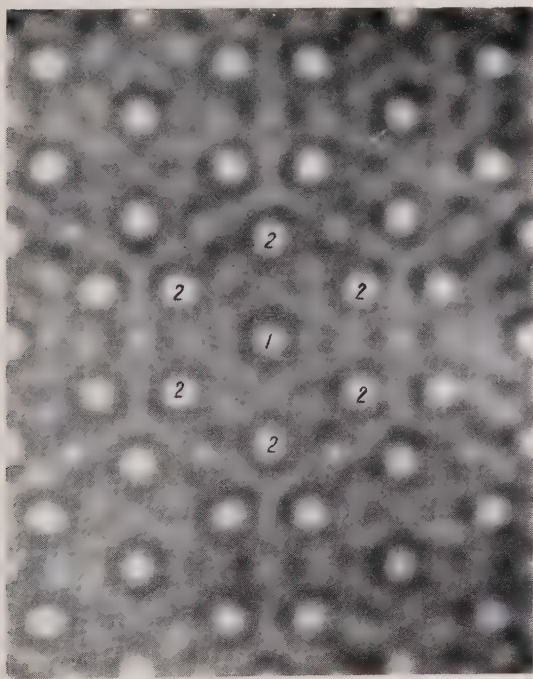


FIG. 2. — Projection de Bragg au photo-sommateur de la chabasite parallèlement à l'axe ternaire 1 : Ca ; 2 : Si ou Al.

Les études de diffraction des rayons X n'ont pas permis jusqu'à ce jour de déterminer la position des ions  $\text{Na}^+$ . Notre travail prouve qu'une des causes doit en être cherchée dans leur grande mobilité. Ils ne peuvent vraisemblablement pas avoir les mêmes positions que les ions  $\text{Ca}^{++}$  car, au cours d'un échange d'ions, un  $\text{Ca}^{++}$  est remplacé par 2  $\text{Na}^+$ , chaque  $\text{Na}^+$  compensant la charge d'un seul tétraèdre  $\text{AlO}_4$ . On peut supposer que les  $\text{Na}^+$  se trouvent à égale distance des 4 Si ou Al formant un carré visible sur la fig. 1 b.

La question de l'ordre ou du désordre des atomes Si et Al n'a pas été, à ce jour, tranchée de façon certaine. L'hypothèse du désordre, au moins à grande distance, paraît la plus probable. En effet, le rapport Al/Si tel qu'il résulte des analyses chimiques varie d'un échantillon de chabasite à un autre entre les limites 0,43 et 0,61. Nous proposons à l'appui de cette hypothèse une seconde remarque de nature géométrique. Si l'ordre à grande distance existait, le groupe de symétrie ne serait pas  $R\bar{3}m$ . En effet, la composition  $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et la grandeur de la maille conduisent à attribuer aux hexagones (Si, Al) la composition  $\text{Si}_4\text{Al}_2$  qui exclut l'existence d'un axe ternaire comme axe de l'hexagone. Les tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$  n'ayant pas exactement la même taille, les clichés de rayons X devraient faire apparaître les taches caractéristiques d'un groupe autre que  $R\bar{3}m$ , ce qui n'est pas vérifié par l'expérience, même sur les clichés très exposés. Il est donc probable que l'ordre à grande distance des atomes Al et Si n'existe pas. Les cations alcalins et alcalino-terreux qui sont liés électriquement aux tétraèdres  $\text{AlO}_4$  doivent être également désordonnés.

En ce qui concerne les molécules d'eau, J. Wyart (1933) a montré que l'intensité d'un petit nombre de taches de diffraction des rayons X varie au cours de la déshydratation du cristal. En particulier, la tache 300 extrêmement faible dans les conditions normales, apparaît très nettement avec le cristal déshydraté. Il existe donc une certaine contribution des molécules d'eau à la diffraction cohérente des rayons X.

#### LA RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. PRINCIPE ET APPLICATION À LA CRISTALLOGRAPHIE

Actuellement, la spectroscopie optique n'est plus la seule source d'information concernant le magnétisme nucléaire. Les méthodes de résonance magnétique nucléaire permettent de



mettre en évidence le paramagnétisme nucléaire malgré la petitesse du moment magnétique des noyaux doués d'un spin.

Pour réaliser de telles expériences, le corps étudié est placé dans un champ magnétique uniforme et constant  $H_0$  suivant une direction  $oz$ . Chaque noyau constitue un gyroscope magnétique dont les moments cinétique et magnétique restent colinéaires et effectuent un mouvement de précession autour de la direction  $oz$  à la fréquence de Larmor  $\omega_0$ . L'angle du moment magnétique nucléaire avec  $H_0$  ne peut pas prendre toutes les valeurs, mais seulement un nombre fini et à chacune de ces orientations correspond un nombre quantique  $m$ . Faire résonner une famille de noyaux revient à exciter des transitions entre les sous-niveaux magnétiques correspondant à des nombres quantiques magnétiques qui diffèrent de  $\Delta m = \pm 1$ . Ces transitions, qui sont les seules permises, sont induites par un champ magnétique alternatif perpendiculaire à  $oz$  et dont la pulsation correspond à la fréquence de Larmor de la rotation des noyaux dans la champ  $H_0$  :

$$\omega_0 = \gamma H_0$$

$\gamma$  est appelé rapport gyromagnétique du noyau. Pour  $H_0$  de l'ordre de 10 000 gauss,  $\omega_0$  est de quelques mégacycles.

Bien que cela soit possible, il est très rare que l'amortissement du mouvement individuel des noyaux, soit à l'origine de la largeur de la raie de résonance. Dans certains cristaux exceptionnellement purs de LiF, le mouvement des noyaux de fluor s'éteint en 2 h 30 bien que sa fréquence soit de 42 Mc/sec dans un champ de 10 000 G. Cette grande indépendance des mouvements des noyaux est la conséquence de la protection que constitue chaque cortège électronique. On introduit un temps de relaxation  $T_1$  appelé temps de relaxation spin-réseau pour décrire l'amortissement du mouvement des noyaux.

Si l'interaction des mouvements nucléaires est faible, particulièrement dans les solides, chacun de ces mouvements est sensible aux perturbations magnétiques dues notamment aux spins voisins, puisque la fréquence de Larmor  $\omega_0 = \gamma H_0$  est proportionnelle à  $H_0$ . Si l'on arrête l'excitation de résonance, rien ne maintient plus en phase le mouvement des différents noyaux et au bout d'un temps  $T_2$  généralement beaucoup plus court que  $T_1$ , on n'observera plus aucun signal macroscopique.  $T_2$  est appelé temps de relaxation spin-spin. Dans les solides, on peut avoir  $T_1 = 10^4$  sec et  $T_2 = 10^{-5}$  sec.

Bloch (1946) a établi un système d'équations différentielles qui décrit le phénomène macroscopique quelle que soit la forme de l'excitation de résonance. Lorsque la pulsation  $\omega$  d'une excitation sinusoïdale  $2 H_1 \cos \omega t$  varie lentement en passant par la pulsation de résonance  $\omega_0$  des noyaux indépendants, on peut intégrer les équations de Bloch et calculer la susceptibilité magnétique complexe  $\chi = \chi' - i \chi''$  :

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2}$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 T_1 T_2 H_1^2}$$

Lorsque la quantité  $\gamma^2 T_1 T_2 H_1^2$  est petite par rapport à 1, les courbes  $\chi'(\omega)$  et  $\chi''(\omega)$  ont le profil de Lorentz caractéristique des oscillateurs amortis. La largeur à mi-hauteur de  $\chi''(\omega)$  est égale à  $\frac{1}{\pi T_2}$ . On voit que la largeur de raie est

conditionnée par le temps de relaxation spin-spin.

Dans les solides, les atomes et molécules ne possèdent, en général, que très peu de liberté de translation et de rotation. Le champ magnétique local sur un noyau dû aux autres dipôles magnétiques et qui se superpose à  $H_0$  est statique. Les noyaux d'une même famille ne résonnent pas à la même fréquence et la raie de résonance est large. L'ordre de grandeur habituel en est de plusieurs gauss (en prenant comme variable le champ magnétique directeur au lieu de la pulsation du champ alternatif).

Van Vleck (1948) a précisé quantitativement les liens qui existent entre le profil de la raie de résonance et la structure du cristal. Les relations de Van Vleck, qui ont été vérifiées expérimentalement, permettent de résoudre de nombreux problèmes structuraux. Il faut toutefois remarquer que le nombre d'informations précises que l'on peut tirer d'une courbe de résonance est de 2 ou à la limite 3. La première qui est la fréquence ou le champ de résonance présente un intérêt capital, qui est la possibilité de savoir quel type de noyaux participe à la résonance. La résonance magnétique nucléaire est une technique sélective qui permet d'étudier un type défini d'atomes ou plus exactement d'isotopes. La seconde donnée quantitative, qui correspond grossièrement à la largeur de raie, dépend de l'entourage nucléaire des noyaux qui résonnent (il existe d'autres causes d'élargissement que nous n'envisageons pas ici). Tous les noyaux doués de spin  $y$  contribuent, qu'ils soient ou non du même type que



le noyau qui résonne. On ne peut pas à l'aide d'une seule donnée par orientation du cristal établir une structure complète. Mais la résonance magnétique nucléaire peut permettre de déterminer complètement une structure partiellement connue à l'aide de la diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus actuellement utilisent pour la plupart la résonance magnétique des protons. Ce type de noyau est le plus favorable en ce qui concerne l'intensité du signal de résonance, toutes choses égales d'ailleurs et, inversement, l'atome d'hydrogène est celui qui diffracte le moins les rayons X.

Lorsque dans un cristal, certains noyaux sont animés de mouvements, le champ local sur un noyau varie avec le temps. Pour des mouvements rapides, le champ local moyen devient uniforme et la raie est rétrécie. Il en est ainsi lorsque le temps de corrélation ou temps de Debye  $\tau_c$  du mouvement est petit par rapport à la durée de vie d'un état de spin. L'étude quantitative de ces phénomènes permet de distinguer les rotations moléculaires autour d'un seul axe, les rotations moléculaires autour de plusieurs axes et la self-diffusion atomique ou moléculaire (Andrew et Eades, 1953 ; Gutowsky et Pake, 1950). Il y a là un champ d'action important de la résonance magnétique nucléaire.

nous les avons portés durant plusieurs jours à température constante dans une étuve puis placés en tube scellé pour éviter la rehydratation.

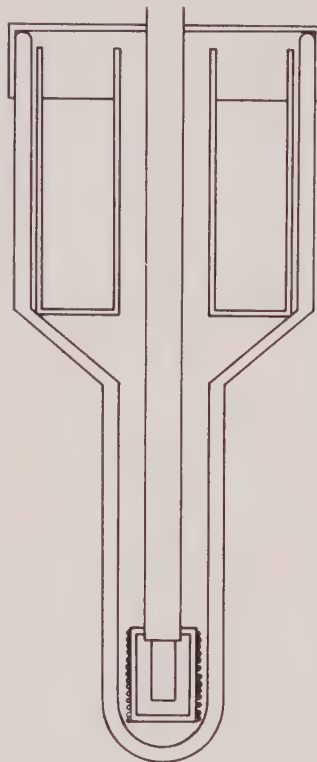


FIG. 3. — Cryostat pour la méthode des échos nucléaires. La partie inférieure est placée dans l'entrefer de l'électro-aimant. Le cristal est situé à l'intérieur de la bobine d'induction HF elle-même entourée d'une résistance chauffante. L'enceinte supérieure est remplie d'azote liquide.

## RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DES PROTONS DE L'EAU ZÉOLITIQUE

### Techniques expérimentales.

Les différents résultats dans ce domaine ont été obtenus à température ordinaire sur un spectrographe V-4200 B « Varian Associates » avec un électro-aimant de même origine. Les enregistrements obtenus correspondent aux dérivées  $\frac{d\chi''}{dH}$  de l'absorption en fonction du champ magnétique H.

À basse température, nous avons déterminé le temps de relaxation  $T_2$  (spin-spin) par la méthode des échos nucléaires de Hahn (1950). La température est maintenue constante à 2° près par un dispositif schématisé sur la fig. 3. La source froide est constituée par le réservoir rempli d'azote liquide. La source chaude est une résistance chauffante alimentée en courant continu. La régulation est réalisée par un relais commandé par un galvanomètre régulateur Philips relié à un couple platine-platine rhodié proche de l'échantillon.

Pour diminuer la teneur en eau des cristaux,

### Étude de la chabasie à température ordinaire.

La figure de résonance du proton a été étudiée à la fréquence de 16 Mc. La petitesse des monocristaux nous a conduit à utiliser pour certaines expériences des cristaux maclés ayant en commun l'axe ternaire. Dans tous les cas on observe deux raies de même forme et de même largeur, situées à égale distance de part et d'autre du champ de résonance des protons de l'eau liquide (fig. 4). La figure des raies peut être déterminée avec précision et vaut en moyenne 0,2 G pour un monocristal et 0,3 G pour un cristal maclé. L'écartement des raies n'est pas modifié par l'existence d'une macle et ne dépend que de l'orientation de l'axe ternaire du cristal par rap-

port au champ directeur  $H_0$ . La séparation de ces raies est bien représentée par la formule :

$$\Delta H = k (3 \cos^2 \alpha - 1)$$

où  $\alpha$  est l'angle de l'axe ternaire du cristal avec le champ magnétique  $H_0$  et  $k$  un paramètre spécifique de la chabasié. Le rôle privilégié de l'axe ternaire explique pourquoi l'écartement des raies est le même dans le cas des monocristaux et dans celui des cristaux maclés dont tous les individus ont le même axe ternaire (P. Averbuch, P. Ducros, X. Paré, 1960).

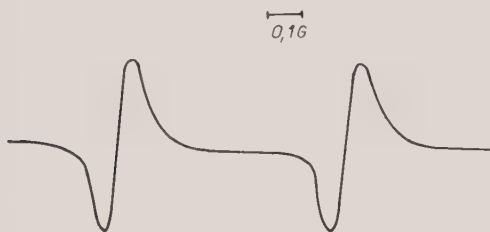


FIG. 4. — Signal de résonance magnétique nucléaire des protons de la chabasié (monocristal).

La formule expérimentale représentant l'écartement des raies se vérifie en particulier lorsque l'on fait tourner le cristal autour de son axe ternaire qui reste perpendiculaire à  $H_0$ .  $\Delta H$  est alors constant. Lorsque le cristal tourne de façon à maintenir l'axe ternaire et le champ  $H_0$  dans le plan horizontal, la fig. 5 montre que la variation de  $\Delta H$  correspond bien à la formule proposée.

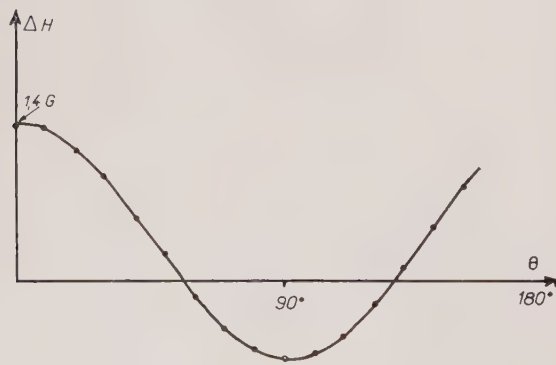


FIG. 5. — Écartement des raies de résonance des protons de la chabasié en fonction de l'angle de l'axe ternaire avec le champ magnétique directeur.

A la température ordinaire et pour la chabasié, on a :  $k = 0,7$  G.

Nous avons mesuré par la méthode des échos de spins les temps  $T_1$  et  $T_2$  de relaxation spin-réseau et spin-spin. Ces temps sont respectivement de 10 ms et 2 ms. La quantité  $\frac{1}{\gamma T_2}$ ,  $\gamma$  étant le rapport gyromagnétique du proton, est égale aux erreurs d'expérience près, à la largeur de raie de résonance 0,2 G, comme le prévoit la théorie de Bloch.

### Interprétation théorique.

On sait que les cristaux possédant dans leur structure de l'eau moléculaire peu mobile donnent une structure fine de résonance nucléaire des protons. On appelle structure fine la présence de plusieurs raies qui peuvent être larges. Un cas typique est celui du gypse étudié expérimentalement et théoriquement par Pake (1948). Il a étudié la cause fondamentale d'élargissement des raies, à savoir, les interactions magnétiques des dipôles nucléaires, les uns sur les autres. Il a montré que la présence d'une structure fine provenait de l'arrangement par paires des dipôles magnétiques constitués par les protons, et que l'on doit s'attendre à trouver pour un monocristal une paire de raies pour chaque valeur de  $\theta$ , angle du champ  $H_0$  avec le vecteur  $\vec{r}$  joignant deux protons d'une molécule  $H_2O$ . L'écartement des raies a été calculé par une méthode de perturbation :

$$\Delta H = 3 \mu r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$\mu$  est le moment magnétique du proton.

Le profil de chaque raie dépend principalement des interactions magnétiques entre les protons de molécules d'eau différentes ainsi qu'entre les protons et les autres noyaux doués de spin. La largeur des raies atteint plusieurs gauss.

Ainsi la résonance des protons d'un solide contenant de l'eau moléculaire peu mobile se caractérise par l'existence d'une paire de raies pour chaque orientation du vecteur  $\vec{r}$  dans la maille, par un écartement maximum de cette paire de  $\Delta H_{max} = 6 \mu r^{-3} = 22$  G et par une largeur de chaque raie de plusieurs gauss.

Le cas des liquides est très différent à cause du mouvement incessant et rapide des molécules. Le travail désormais classique de Bloembergen, Purcell et Pound (1948) étudie ce cas en détail. Si nous considérons l'eau liquide, toute structure fine a disparu, car chaque molécule change un grand nombre de fois d'orientation et en

moyenne  $\overline{3 \cos^2 \theta - 1} = 0$ . La largeur de raie n'est plus conditionnée par les interactions dipolaires magnétiques statiques, mais par la composante de Fourier à la fréquence de résonance du spectre du champ magnétique fluctuant qui résulte du mouvement des molécules. La raie des liquides est très fine, de l'ordre d'une fraction de milligauss dans les cas fréquents.

La finesse des raies de résonance du proton dans la chabasie ne peut s'interpréter que par la rotation et la diffusion rapide des molécules d'eau, chaque molécule prenant plusieurs centaines d'orientations successives dans un temps de l'ordre de ceux qui interviennent dans la mesure ( $10^{-5}$  sec environ). Pour expliquer la structure fine, c'est-à-dire l'existence de deux raies, il faut admettre que la moyenne de  $\overline{3 \cos^2 \theta - 1}$  pour toutes les orientations prises par une molécule d'eau n'est pas nulle, contrairement au cas de l'eau liquide, et ceci à cause de l'influence du champ cristallin sur les mouvements moléculaires. L'écartement des raies est alors :

$\Delta H = 3 \mu r^{-3} (\overline{3 \cos^2 \theta - 1})$ . Pour calculer explicitement  $\Delta H$ , il faut connaître la loi de probabilité d'orientation des molécules d'eau par rapport à un repère lié au cristal. Nous définissons par rapport à ce repère une direction par ses coordonnées sphériques  $\psi$  et  $\varphi$ . Soit  $d\Omega$  l'élément d'angle solide autour de cette direction. La probabilité pour une molécule d'avoir une orientation telle que le vecteur  $\vec{r}$  qui lie les deux protons soit situé à l'intérieur du cône de révolution d'axe  $(\psi, \varphi)$  sera de la forme  $\pi(\psi, \varphi) d\Omega$ . Il est naturel d'exprimer  $\pi(\psi, \varphi)$  sous forme d'une série d'harmoniques sphériques puisque

à-dire que  $\int_s \pi(\psi, \varphi) d\Omega = 1$ , l'intégrale étant étendue à tout l'espace. L'équivalence des deux protons des molécules d'eau peu liées entraîne l'existence d'un centre de symétrie pour la fonction  $\pi(\psi, \varphi)$ . Il en résulte que  $m$  et  $l$  sont des entiers pairs.

Dans le cas de la chabasie qui est un cristal optiquement uniaxe, nous allons vérifier qu'une décomposition limitée aux deux premiers termes suffit à interpréter les mesures expérimentales d'écartement des raies. Nous prenons comme repère dans le cristal l'axe ternaire et comme loi de probabilité :

$$\pi(\psi) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \lambda (3 \cos^2 \psi - 1) \right] d\Omega$$

$\lambda$  étant une constante positive.

Nous pouvons calculer l'écartement des raies  $\Delta H = 3 \mu r^{-3} (\overline{3 \cos^2 \theta - 1})$ ,  $\theta$  étant l'angle du vecteur  $\vec{r}$  d'une molécule d'eau avec le champ  $H_0$ . Pour cela nous utilisons le théorème d'addition des polynômes de Legendre qui permet d'écrire (Margenau, Murphy, 1943) :

$$\overline{3 \cos^2 \theta - 1} = \frac{1}{2} (\overline{3 \cos^2 \alpha - 1}) (\overline{3 \cos^2 \psi - 1})$$

$\alpha$  étant l'angle de l'axe ternaire avec  $H_0$ .

La simplicité de cette relation provient de la symétrie de révolution de la loi de probabilité.

La fin du calcul ne présente aucune difficulté.

$$\Delta H = 3 \mu r^{-3} (\overline{3 \cos^2 \theta - 1}) = \frac{3}{2} \mu r^{-3} (\overline{3 \cos^2 \alpha - 1}) (\overline{3 \cos^2 \psi - 1})$$

$$\Delta H = \frac{3}{2} \mu r^{-3} (\overline{3 \cos^2 \alpha - 1}) \int_0^\pi \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \lambda (3 \cos^2 \psi - 1) \right] (3 \cos^2 \psi - 1) \cdot 2\pi \sin \psi d\psi$$

nous devons calculer suivant cette loi de probabilité la moyenne du second polynôme de Legendre en  $\theta$  :  $\overline{3 \cos^2 \theta - 1}$ . Ce développement s'écrit :

$$\pi(\psi, \varphi) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \sum_l \sum_m N_{lm} e^{im\varphi} P_l^m(\cos \psi) \right] d\Omega$$

avec  $[m] \leq l$  et  $N_{lm}$  constante positive. La constante  $\frac{1}{4\pi}$  rend la loi de probabilité normée, c'est-

$$\Delta H = \frac{6}{5} \lambda \mu r^{-3} (\overline{3 \cos^2 \alpha - 1}).$$

Cette formule est identique à celle que fournit l'expérience à condition de relier les coefficients  $\lambda$  et  $k$  par l'égalité :

$$k = \frac{5}{6} \lambda \mu r^{-3}$$

On peut dire que  $\lambda$  comme  $k$  mesurent l'écart à la sphéricité de la loi de probabilité.



L'hypothèse de mouvements rapides des molécules d'eau dans le champ cristallin anisotrope permet donc d'interpréter quantitativement l'existence d'un doublet et son écartement.

Le calcul que nous avons développé s'applique à tous les cristaux uniaxes possédant de l'eau zéolitique très mobile.

Le cas des cristaux cubiques était intéressant pour contrôler cette théorie, puisque dans ce système cristallin, on a nécessairement  $3 \cos^2 \theta - 1 = 0$  quelle que soit la loi de probabilité d'orientation des molécules. Effectivement les deux zéolites à symétrie cubique que nous avons étudiées : tamis moléculaire type A et faujasite, présentent une seule raie fine de résonance des protons. L'analcime qui est également cubique et habituellement classée dans la famille des zéolites présente plusieurs raies larges caractéristiques des cristaux à molécules d'eau immobiles.

### Cas des poudres.

Nous avons montré théoriquement que pour les cristaux zéolitiques uniaxes qui présentent deux raies de résonance fines, l'écartement du doublet de résonance des protons a la forme :

$$\Delta H = k (3 \cos^2 \alpha - 1)$$

Dans le cas d'une poudre, il subsistera une structure fine et l'écartement des raies devient :

$$\Delta H = k \overline{(3 \cos^2 \alpha - 1)} = \frac{k}{2}.$$

Il est donc possible de connaître la constante  $k$  à partir de la poudre. Dans le cas de la chabasie, nous avons enregistré le profil de résonance de

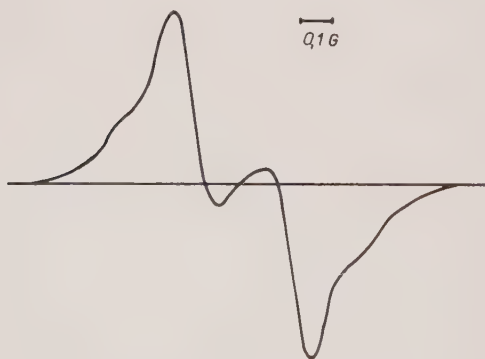


FIG. 6. — Signal de résonance magnétique nucléaire des protons de la chabasie en poudre.

la poudre (fig. 6) et vérifié que la valeur de  $k$  ainsi mesurée coïncidait avec celle que nous avons déterminée avec un monocristal.

### Influence de la teneur en eau du cristal.

L'étude de la chabasie partiellement déshydratée par chauffage ou pompage sous vide fait apparaître une modification de l'écartement des raies pour une orientation définie du cristal par rapport au champ magnétique.

Tout se passe comme si dans l'expression de la loi de probabilité d'orientation des molécules d'eau :

$$\pi(\psi) d\Omega = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 + \lambda (3 \cos^2 \psi - 1) \right] d\Omega.$$

La constante  $\lambda$  qui mesure l'écart à la symétrie sphérique variait avec la teneur en eau. Plus précisément  $\lambda$  augmente lorsque la teneur en eau diminue (fig. 7).

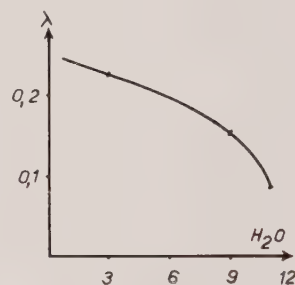


FIG. 7. — Évolution de l'écartement des raies de résonance nucléaire de la chabasie en fonction de la teneur en eau.

Au cours de la perte en eau, il y a donc augmentation de l'anisotropie du champ cristallin. Il est possible d'expliquer cet effet en supposant qu'il existe dans la maille cristalline des sites  $H_2O$  et que la diffusion des molécules d'eau se fait par saut d'un site à un autre. La rapidité de la diffusion fait que la constante  $\lambda$  mesure l'anisotropie du champ cristallin en moyenne sur les différents sites. Cette moyenne doit tenir compte de la probabilité de présence des molécules d'eau dans chaque site. La fig. 1 (a) représente les positions des sites définis à partir de l'empilement géométrique possible des molécules d'eau dans une cage hydratée au maximum. Même si l'on tient compte de ce que la position des sites sur la base de critères géométriques n'est pas définie avec précision, il est nécessaire

d'admettre qu'il existe deux types de sites. Les uns tapissent la paroi de la cage structurale, les autres en sont séparés par les premiers. Si le minimum d'énergie potentielle correspondant à un site du premier type est plus profond que pour un site du second type, la probabilité d'occupation de ceux-ci sera plus faible que celle de ceux-là. Au cours de la déshydratation, la probabilité de présence d'une molécule d'eau dans un site latéral augmente. L'anisotropie du champ cristallin est certainement plus forte à l'endroit d'un tel site qui tapisse la cage qu'à l'emplacement d'un site central. Il résulte donc nécessairement de ce modèle une augmentation de  $\lambda$  au cours de la déshydratation. L'expérience montre que  $\lambda$  peut ainsi tripler. Bien entendu la diminution du nombre des protons affaiblit également le signal.

### Étude d'autres zéolites.

Nous avons étudié la résonance nucléaire des protons de 10 aluminosilicates de la famille des zéolites, autres que la chabasie, ainsi que du chlorure de cobalt triéthylène diamine. Cette étude a été réalisée sur des monocristaux ou des cristaux maclés dans le cas de la heulandite, l'analcime, la laumontite, la natrolite, l'édingtonite et du chlorure de cobalt triéthylène diamine. Pour les autres minéraux (harmotome, stilbite, thomsonite, tamis moléculaires types A et X) nous avons étudié les poudres.

Il apparaît immédiatement que, du point de vue de la résonance magnétique nucléaire, certains de ces minéraux ne sont pas des zéolites dans ce sens qu'ils présentent des raies de résonance des protons larges de plusieurs gauss comme dans le cas du gypse. Il s'agit des trois minéraux suivants :

Analcime  
Natrolite  
Thomsonite

L'interprétation en est simple. Si ces cristaux possèdent une eau mobile, leur mobilité est relativement faible. Le changement d'orientation ou de position d'une molécule d'eau nécessite dans ces solides, un temps supérieur à ceux qui interviennent dans la résonance, de sorte que le phénomène magnétique « voit » les molécules d'eau immobiles. Nous pouvons donc préciser une limite supérieure du temps de corrélation de cette eau qui est de l'ordre de  $10^{-4}$  sec.

A l'exception de ces trois minéraux, tous les

cristaux étudiés présentent le même type de doublet de résonance que la chabasie.

Dans le cas des minéraux uniaxes ou pseudo-uniaxes, nous avons vérifié la variation de l'écartement en  $\Delta H = k (3 \cos^2 \alpha - 1)$  et mesuré  $k$ .

Minéral	Symétrie	$k$
Chabasie	rhomboédrique	0,7 G
Chlorure de cobalt triéthylène diamine	hexagonale	0,8 G
Édingtonite	pseudo-quadratique	4,6 G

Nous avons vu que  $k$  mesurait l'anisotropie du champ cristallin aux emplacements des sites  $H_2O$ . La comparaison avec les dimensions de la maille élémentaire le confirme :

La chabasie a une maille élémentaire peu différente d'un cube (angle du rhomboèdre  $\alpha = 94^\circ 37'$ ). Dans la maille hexagonale du chlorure de cobalt triéthylène diamine, les paramètres sont :  $a = 11,47 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,41 \text{ \AA}$ . L'anisotropie de l'édingtonite est nettement supérieure puisque dans la maille pratiquement quadratique (à 1 % près) nous avons  $c/a = 0,67$ .

Rappelons enfin que dans le cas des deux zéolites de symétrie cubique, la faujasite et le tamis moléculaire de type A, nous n'avons observé qu'une seule raie fine,  $k = 0$ .

### La largeur des raies de résonance.

Pour les zéolites dont nous possédions des monocristaux non maclés, nous avons pu mesurer les largeurs des raies de résonance, définies comme distance entre les deux points d'inflexion de la courbe  $\chi''(H)$ .

Édingtonite. ....	0,3 G
Chabasie. ....	0,2 G
Chlorure de cobalt triéthylène diamine..	0,2 G

Ces chiffres ne représentent que des ordres de grandeur, car ils sont peu supérieurs à la limite au-dessous de laquelle la largeur de raie est d'origine instrumentale (0,1 G) et dans le cas de l'édingtonite et de la chabasie leurs variations avec l'orientation du cristal atteignent 100 %.

Il est à noter que la largeur de raie de résonance de la faujasite et du tamis moléculaire type A est inférieure à la largeur instrumentale de 0,1 G, bien que l'échantillon soit une poudre.

Nous avons étudié les variations de la largeur des raies au cours d'une rotation d'un monocris-

tal autour d'un axe de symétrie, celui-ci restant perpendiculaire au champ  $H_0$ . Nous avons constaté que cette largeur varie au cours de la rotation, dans le cas des axes d'ordre 2, 3 ou 4, mais reste constante dans le cas du chlorure de cobalt triéthylène diamine, dont l'axe principal est d'ordre 6. Il y a lieu de penser qu'il en est de même avec tout cristal hexagonal présentant ce type de résonance. La figure 8 représente les

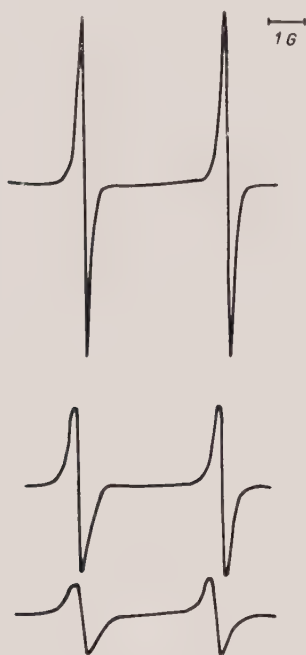


FIG. 8. — Signal de résonance magnétique nucléaire des protons de l'Édingtonite lorsque l'axe quaternaire reste perpendiculaire au champ magnétique  $H_0$  et que le cristal tourne autour de cet axe de  $20^\circ$  en  $20^\circ$ .

enregistrements obtenus avec un cristal d'édingtonite tournant autour de son axe quaternaire de  $20^\circ$  en  $20^\circ$ . Les variations de la hauteur de pointe à pointe  $l$  de la dérivée  $\frac{d\chi''}{dH}$  en fonction de  $H$  décèlent les variations de la largeur de la raie  $\chi''(H)$  puisque pour toutes les orientations du cristal, l'aire au-dessous de celle-ci est la même et ne dépend que du nombre des protons de l'échantillon et des constantes de l'appareil. La fig. 9 précise les variations de  $l$  avec l'angle de rotation du cristal. La position  $\theta = 0$  correspond à une position telle que le champ magnétique  $H_0$  soit perpendiculaire au clivage parfait (110). La courbe présente une périodicité de  $180^\circ$  et non de  $90^\circ$ , comme ce serait le cas si la

symétrie quadratique était rigoureuse. Mais l'ampleur des variations de  $l$  permet d'affirmer que la largeur des raies est sensible à une rota-

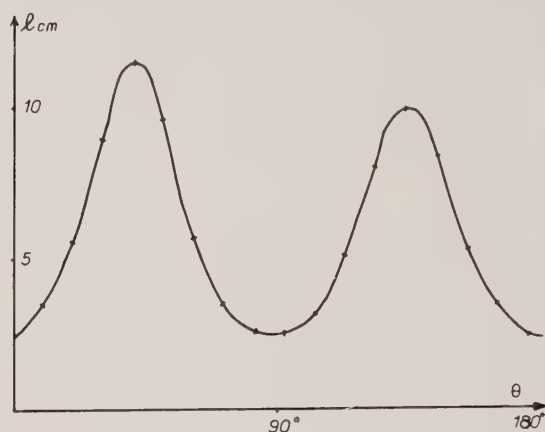


FIG. 9. — Hauteur pointe à pointe du signal de résonance magnétique nucléaire des protons de l'Édingtonite en fonction de l'angle de rotation du cristal autour de son axe quaternaire normal au champ magnétique  $H_0$ .

tion autour d'un axe quaternaire normal au champ magnétique, alors que l'écartement des deux raies ne l'est pas.



FIG. 10. — Signal de résonance magnétique nucléaire des protons du chlorure de cobalt triéthylène-diamine lorsque l'axe sénaire reste perpendiculaire au champ magnétique  $H_0$  et que le cristal tourne autour de cet axe de  $20^\circ$  en  $20^\circ$ .



Par contre, dans le cas du chlorure de cobalt-triéthylène diamine tournant autour de son axe d'ordre 6 normal au champ magnétique, la largeur de raie ne change pas (fig. 10).

### Interprétation théorique des largeurs de raie.

En ce qui concerne l'écartement des raies, nous avons développé une théorie en accord avec l'expérience en ne tenant compte que des interactions dipolaires magnétiques des deux protons d'une molécule d'eau, les actions intermoléculaires ayant été négligées. Cette théorie ne peut donc pas interpréter les largeurs de raie qui sont liées aux mouvements moléculaires. Nous devons faire appel à la théorie de la résonance magnétique nucléaire dans les liquides qui a été principalement développée par Bloembergen, Purcell et Pound (1948) puis par Kubo et Tomita (1954), Bloch (1953, 1956, 1957) et Ayant (1955). L'agitation moléculaire est définie par une grandeur  $\tau_c$  appelée temps de corrélation ou temps de Debye du liquide qui joue un rôle fondamental dans les propriétés de viscosité. On peut le définir comme le temps nécessaire à une molécule pour tourner d'un radian ou se mouvoir d'une distance de l'ordre de sa dimension. La relation entre les propriétés macroscopiques de résonance nucléaire et la grandeur microscopique  $\tau_c$  est donnée par la formule de Kubo et Tomita :

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 = \left(\frac{1}{T_2}\right)_{rig}^2 \frac{2}{\pi} \lg^{-1} \left( \frac{\pi \tau_c}{4 T_2 \log 2} \right)$$

où  $T_2$  est le temps de relaxation spin-spin,  $(T_2)_{rig}$  est celui du réseau rigide lorsque  $\tau_c$  tend vers l'infini.

Cette formule est valable dans le cas d'une raie de résonance à profil de Lorentz et ne convient pas rigoureusement au cas des zéolites. Nous l'utiliserons comme première approximation dans l'étude des variations thermiques de  $T_2$ .

Lorsque  $\tau_c$  est petit ( $\tau_c \ll (T_2)_{rig}$ ) la formule se simplifie :

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{1}{T_2}\right)_{rig} \frac{\tau_c}{2 \log 2}$$

Comme  $\frac{1}{T_2}$  est de l'ordre de la largeur de raie exprimée en fréquence, le temps de corrélation et la largeur de raie sont proportionnels.

Bloembergen, Purcell et Pound ont donné une expression du coefficient de proportionnalité qui, calculé dans le cas de l'eau, conduit à l'égalité :

$$\frac{1}{T_2} = 0,81 \cdot 10^{10} \tau_c$$

ou

$$\delta H = 1,9 \cdot 10^6 \tau_c$$

$\delta H$  étant la largeur de raie exprimée en gauss,  $T_2$  et  $\tau_c$  étant exprimés en secondes.

A température ordinaire nous avons trouvé pour les trois minéraux étudiés  $\delta H \sim 0,2$  G. Donc les temps de corrélation de l'eau dans l'édingtonite, la chabasie et le chlorure de cobalt triéthylène diamine sont tous de l'ordre de  $10^{-7}$  sec. A titre de référence, on peut comparer cette valeur à celle de l'eau liquide à  $20^\circ\text{C}$  ( $\tau_c = 10^{-10}$  sec) et à celle de la glace à  $-5^\circ\text{C}$  ( $\tau_c = 10^{-3}$  sec).

Les expériences que nous avons effectuées sur les variations des largeurs de raie avec l'orientation du cristal, montrent que l'introduction d'un seul paramètre  $\tau_c$  ne peut suffire à décrire le comportement des molécules de l'eau zéolitique, si ce n'est comme première approximation.

Nous avons toutefois obtenu une précision concernant l'influence de la symétrie du cristal sur la largeur des raies. Cette grandeur possède la symétrie de révolution dans le cas d'un cristal du système hexagonal et ne possède que les éléments de symétrie du cristal lorsqu'il appartient à tout autre système. Il en résulte que la largeur des raies peut s'exprimer en fonction des harmoniques sphériques d'ordre inférieur ou égal à 4.

### Étude de la « congélation » de l'eau zéolitique.

Nous avons étudié la résonance magnétique nucléaire des protons de la chabasie entre les températures  $150^\circ\text{K}$  et  $300^\circ\text{K}$  par la méthode des échos nucléaires. Nos mesures présentent une précision faible, les erreurs étant de l'ordre de 20 % à cause de la petite taille des monocristaux (quelques millimètres dans chaque direction) et, aux basses températures, à cause de la faiblesse du signal (rapport  $\frac{T_2}{T_1}$  très faible).

Les mesures de  $T_1$  ont été faites par la méthode habituelle utilisant les variations de hauteur de la seconde impulsion en fonction de l'intervalle entre les deux impulsions (fig. 11). A la précision

des mesures, nous trouvons  $T_1$  constant et égal à 10 ms dans toute la gamme de température.

Nous avons assimilé à  $T_2$  la constante de temps de la décroissance exponentielle du signal après une impulsion. L'erreur systématique qui en ré-

la structure fine du profil de résonance des protons. Dans ce cas, l'amortissement exponentiel nous permet de mesurer  $T_2$ .

TABLEAU I.

Température (° K)	$T_2$ (m/s)	$\tau_c \times 10^7$ (s)
296	1,20	0,97
293	1,05	1,34
281	0,95	1,64
268	0,72	1,95
255	0,28	5,0
241	0,18	7,7
226	0,061	23,0
211	0,042	33,3
195	0,032	
178	0,026	
160	0,016	

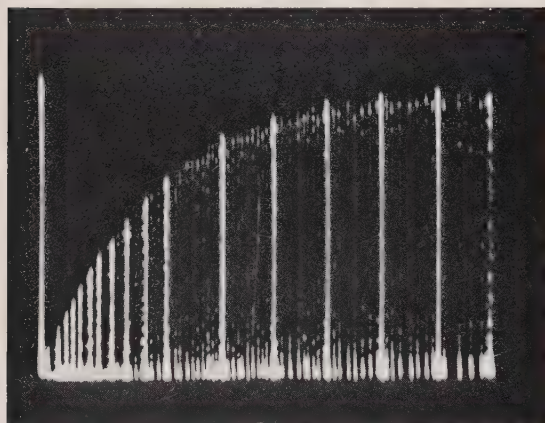


FIG. 11. — Mesure de  $T_1$  par la méthode des échos nucléaires. Le signal enregistré sur l'oscillographe cathodique évolue lorsque l'intervalle de temps entre les deux impulsions varie. La photographie superpose les signaux successifs.

sulte est négligeable devant les erreurs de mesure, car  $T_1$  reste très supérieur à  $T_2$  et l'inhomogénéité du champ magnétique est trop faible pour modifier les mesures. Aux températures voisines de la température ordinaire, la précession libre des protons après l'impulsion produit un phénomène de battements amortis (fig. 12). Nous avons ainsi une manifestation indirecte de

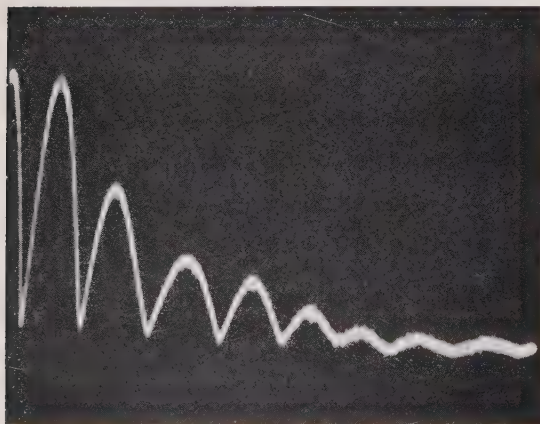


FIG. 12. — Signal enregistré sur oscillographe cathodique correspondant à la précession libre des protons de la chabasia après une seule impulsion.

Le tableau 1 indique les valeurs de  $T_2$  à diverses températures ainsi que les valeurs du temps de corrélation  $\tau_c$  de l'eau calculé à partir de la formule de Kubo-Tomita :

$$\left(\frac{1}{T_2}\right)^2 = \left(\frac{1}{T_2}\right)_{rig}^2 \frac{2}{\pi} \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{\pi \tau_c}{4 T_2 \log 2} \right)$$

dans le domaine de validité de cette expression.

Ces résultats nous permettent de préciser le mécanisme de « congélation » de l'eau zéolitique. Tout d'abord la constance de  $T_1$  dans le domaine de température où  $T_2$  varie fortement prouve que le mécanisme de relaxation spin-réseau n'est pas influencé par la mobilité des molécules d'eau. Il est probable que la teneur importante des cristaux naturels en impuretés paramagnétiques en est la cause.

Par contre, les variations de  $T_2$  nous renseignent sur les variations thermiques de la mobilité des molécules d'eau (fig. 13). Le fait remar-

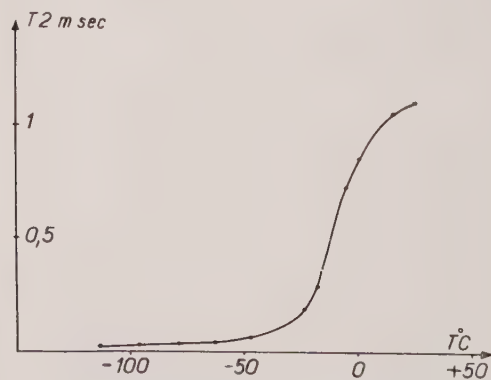


FIG. 13. — Variations du temps de relaxation spin-spin ( $T_2$ ) dans la chabasia en fonction de la température.

quable est l'absence de toute discontinuité. On ne peut donc pas parler véritablement d'une congélation et d'une fusion de l'eau zéolitique, puisque nous n'avons pu déceler aucun phénomène coopératif. L'agitation thermique des molécules diminue régulièrement au cours du refroidissement et nous avons pu vérifier que  $\tau_c$  varie avec la température selon une loi d'Arrhénius :

$$\tau_c = A e^{E/RT}$$

La fig. 14 représente les variations de  $\log \tau_c$  en fonction de l'inverse de la température absolue. Aux erreurs de mesure près, la courbe est

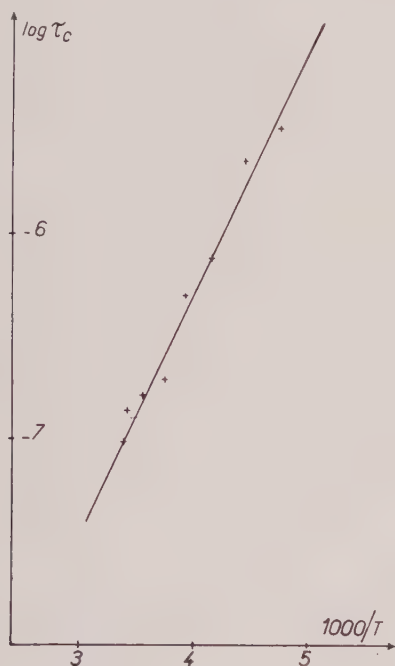


FIG. 14. — Variations thermiques du temps de corrélation de l'eau dans la chabasie.

une droite dont la pente permet d'atteindre à 20 % près, l'énergie d'activation  $E$  du phénomène, ainsi que le facteur préexponentiel :

$$E = 0,25 \text{ ev}$$

$$A = 5 \cdot 10^{-11} \text{ sec.}$$

La valeur de  $E$  mesure l'énergie de liaison des molécules d'eau entre elles et avec le reste de la structure du cristal. Toutes ces liaisons sont donc faibles.

### Utilisation des zéolites pour l'étude des équilibres chimiques et isotopiques.

Le profil de résonance magnétique de tout noyau doué de spin et appartenant à une molécule mobile adsorbée par un cristal de zéolite à symétrie non cubique présentera une structure fine fonction de la structure de la molécule. Si le mouvement moléculaire est suffisamment rapide, ces raies seront fines comme dans le cas des protons de molécules d'eau et la résolution de la structure fine sera bonne. On augmentera, bien entendu, la résolution en choisissant une zéolite très anisotrope comme l'édingtonite.

La résonance magnétique nucléaire peut donc permettre l'étude de l'arrangement moléculaire de certains mélanges adsorbés. Cette méthode peut être particulièrement précieuse dans le cas de mélanges isotopiques.

Nous avons, à titre d'exemple, étudié le profil de résonance des protons dans un mélange d'eau légère et d'eau lourde adsorbé par un monocristal d'édingtonite. L'enregistrement obtenu (fig. 15)

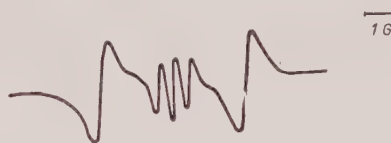


FIG. 15. — Signal de résonance magnétique nucléaire des protons de la chabasie partiellement deutérée.

fait apparaître, outre le doublet des protons des molécules  $H_2O$ , un triplet que l'on doit attribuer aux protons des molécules HDO. En effet, le deutérium a un spin 1 et son moment magnétique peut prendre trois orientations dans le champ magnétique  $H_0$  correspondant à des moments angulaires  $m$  dans la direction de  $H_0$ , telles que  $m = -1, 0$  ou  $+1$ . La composante suivant  $H_0$  du champ magnétique local d'un noyau de deutérium à l'emplacement du proton de la même molécule HDO peut avoir trois valeurs qui sont responsables de la présence d'un triplet.

L'écartement comparé des raies extrêmes du triplet avec celui du doublet  $H_2O$  correspond parfaitement à la valeur théorique :

Théorie :

$$\frac{\Delta H_{H_2O}}{\Delta H_{HDO}} = \frac{3\mu_H}{2\mu_D} \quad 4,9$$



Expérience :

$$\frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}}{\Delta H_{\text{HDO}}} = 4,8 \pm 0,1$$

$\mu_{\text{H}}$  et  $\mu_{\text{D}}$  sont les moments magnétiques du proton et du deutérium.

On peut espérer obtenir des résultats quantitatifs à partir du profil de résonance du proton et du deutérium et aussi des indications cinétiques par l'évolution thermique de ces profils.

### Conclusion.

La résonance magnétique nucléaire des protons de l'eau zéolitique présente certains caractères communs aux liquides, spécialement la finesse des raies. Nous avons pu en déduire le temps de corrélation de l'eau dans plusieurs zéolites. Pour la chabasie, ce temps est de  $10^{-7}$  sec à température ordinaire, et varie avec la température selon une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 0,25 ev. Il n'est apparu aucune discontinuité de cette grandeur au cours d'un refroidissement.

L'existence d'une structure fine est le résultat de l'influence du squelette cristallin sur les propriétés de mobilité des molécules d'eau. L'étude de la chabasie progressivement déshydratée montre que les molécules d'eau ont tendance à tapisser la paroi des cages constituées par le squelette cristallin.

Un tel type de résonance nucléaire permet d'aborder l'étude des mélanges chimiques ou isotopiques susceptibles d'être adsorbés dans un cristal de zéolite.

### RELAXATION DIÉLECTRIQUE A BASSE FRÉQUENCE DANS LA CHABASIE

#### Introduction.

Lorsqu'un diélectrique est soumis à un champ électrique uniforme et constant, la configuration électronique, atomique et moléculaire de sa structure subit des modifications ; le diélectrique se polarise. La déformation du cortège électronique s'effectue en un temps de l'ordre de  $10^{-16}$  sec. Celle des noyaux des atomes atteint  $10^{-13}$  sec à l'exception des atomes pouvant migrer dans un cristal. Il en résulte que dans un champ électrique sinusoïdal du domaine hertzien (fréquences inférieures à  $10^{11}$  c/s), les polarisations électronique et atomique ont toujours le temps de s'éta-

blir. Il leur correspond une constante diélectrique  $\varepsilon_{\infty}$ . Aux très basses fréquences, d'autres mécanismes de polarisation interviennent et la constante diélectrique devient  $\varepsilon_0 > \varepsilon_{\infty}$ . Il s'agit essentiellement dans les cristaux homogènes de rotation de molécules dipolaires, de migrations d'ions ou de changements d'orientation de défauts chargés. Dans la gamme de fréquence où interviennent ces mécanismes, l'induction électrique  $D$  et le champ électrique  $E$  ne sont plus en phase et l'on définit alors leur rapport par une constante diélectrique complexe  $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ . L'expression de  $\varepsilon^*$  en fonction de la fréquence ou de la pulsation  $\omega$  dépend de la forme d'une fonction  $\alpha(t)$  appelée fonction de décroissance. Il s'agit de la décroissance en fonction du temps de la polarisation du diélectrique lorsque l'on supprime brutalement le champ électrique uniforme et constant.

Debye (1929) a établi que si  $\alpha(t)$  est une fonction exponentielle  $A e^{-t/\tau}$  l'expression de  $\varepsilon^*$  est :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}$$

Dans ce cas, la représentation de  $\varepsilon^*$  complexe dans le plan  $\varepsilon' \varepsilon''$  est un demi-cercle centré sur l'axe à partir duquel il est facile de déterminer  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_{\infty}$  et  $\tau$  (fig. 16).

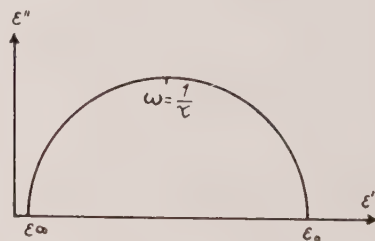


FIG. 16. — Variations de  $\varepsilon''$  en fonction de  $\varepsilon'$  (diagramme de Cole-Cole) dans le cas de la théorie de Debye.

Si la fonction  $\alpha(t)$  est plus complexe, on a l'habitude, souvent arbitraire d'ailleurs, de dire qu'il n'existe pas un temps de relaxation  $\tau$  unique mais une distribution  $k(\tau)$  qui, lorsqu'elle est normée  $\left( \int_0^{\infty} k(\tau) d\tau = 1 \right)$  conduit à l'expression :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{k(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau}$$

Dans ce cas, les données expérimentales permettent de déterminer  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_\infty$ ,  $\tau_0$  et la fonction  $k(\tau)$ ,  $\tau_0$  étant le temps de relaxation et le plus probable.

L'interprétation à l'échelle atomique du temps de relaxation, même lorsqu'il est unique, présente d'importantes difficultés (Muller, 1951; Powles, 1953) et ce n'est qu'en première approximation que l'on peut assimiler  $\tau$  macroscopique au temps de relaxation  $\tau$  microscopique du processus atomique ou moléculaire. Il est toutefois généralement admis que ces deux temps sont proportionnels, la constante de proportionnalité ne dépendant que de  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_\infty$  (Powles, 1953).

### Techniques expérimentales.

Les mesures des constantes diélectriques et des pertes diélectriques ont été réalisées sur un pont d'impédance Général Radio type 716 C dans

la gamme de fréquence 100 c — 100 Kc. Aux basses fréquences, la conductibilité en courant continu s'ajoute aux pertes diélectriques. Pour séparer ces deux effets, nous avons mesuré la résistivité des échantillons à l'aide d'un Iso-R-mètre Lemouzy. Cette correction s'est révélée négligeable dans le cas des monocristaux et faible (10 % à 100 c/s et 40° c) dans le cas des poudres agglomérées de chabasie.

Nous avons réalisé une cellule de mesure adaptée à l'étude des lames cristallines (fig. 17). L'étanchéité réalisée par des joints toriques permet d'y faire le vide ou d'opérer en atmosphère contrôlée. Le serpentin extérieur est parcouru par de l'eau maintenue à température constante par un thermostat Prolabo. En général, les mesures ont été réalisées à température stabilisée dans toute la gamme utile de fréquence. Seules les mesures à basse température ont été effectuées à fréquence constante et température variable par réchauffement lent dans une cellule spéciale placée dans un dewar. Le refroidissement initial est obtenu par de l'azote liquide.

Les monocristaux ont été taillés en lames à faces parallèles d'environ 1 mm d'épaisseur et 1 cm<sup>2</sup> de surface. Les poudres ont été agglomérées par compression et forment des pastilles d'environ 1 mm d'épaisseur et 1 cm de diamètre. Les faces en contact avec les électrodes ont été recouvertes d'une peinture d'argent colloïdal. Nous avons vérifié que ce type d'électrode n'introduit pas de phénomène parasite.

### Influence de l'orientation du cristal par rapport au champ électrique.

Nous avons étudié en fonction de la fréquence les valeurs de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$ , d'une part sur des poudres agglomérées, d'autre part sur des lames monocristallines orientées suivant les plans (100), (111) et (110).

Dans tous les cas, nous avons mis en évidence un domaine important de relaxation diélectrique qui se manifeste par un maximum des pertes diélectriques (fig. 18) pour une fréquence qui correspond au point d'inflexion de la variation monotone de  $\varepsilon'$ . Cette fréquence dite fréquence critique  $f_c$  est liée au temps de relaxation macroscopique le plus probable  $\tau_0$  par la relation  $2\pi\tau_0 f_c = 1$ .

On peut représenter les résultats dans le plan  $\varepsilon' \varepsilon''$  (fig. 19). La loi simple de Debye n'est pas applicable, étant donné l'importance de l'écart de cette courbe par rapport à un demi-cercle

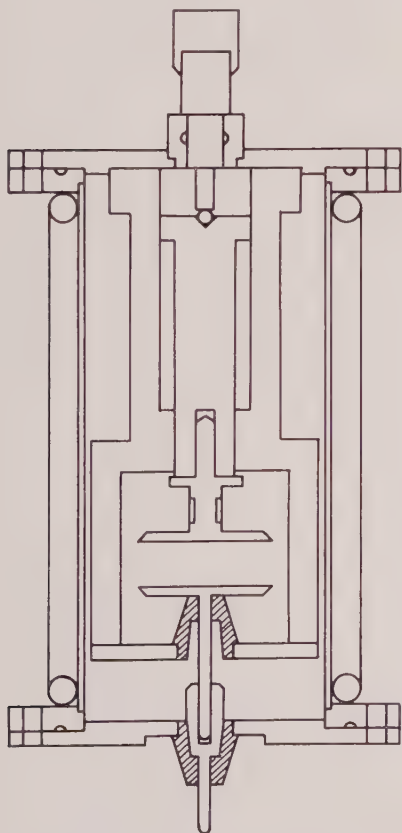


FIG. 17. — Cellule diélectrique pour lames cristallines. Le plateau supérieur du condensateur est réglable en hauteur. Des joints toriques assurent l'étanchéité. Le serpentin extérieur est parcouru par un fluide à température constante.

centré sur l'axe des  $\varepsilon'$ . Aux erreurs d'expériences près, les points expérimentaux se placent sur un arc de cercle, ce qui nous permet de chiffrer l'écart à la théorie de Debye par l'angle  $\varphi$  (fig. 20).

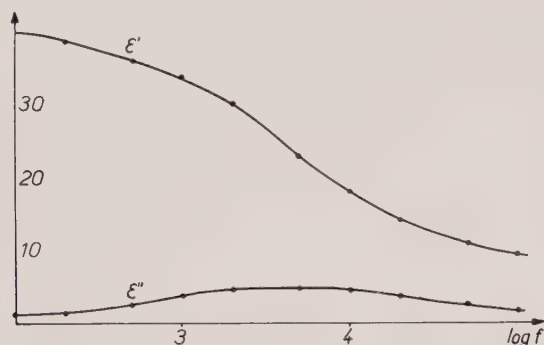


FIG. 18. — Variations de  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  en fonction du logarithme de la fréquence de mesure pour une lame monocristalline de chabasie taillée parallèlement au plan (100) à la température de 46° C.

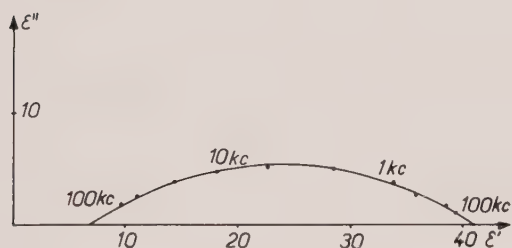


FIG. 19. — Diagramme de Cole-Cole d'une lame monocristalline de chabasie taillée parallèlement au plan (100), à la température de 46° C.

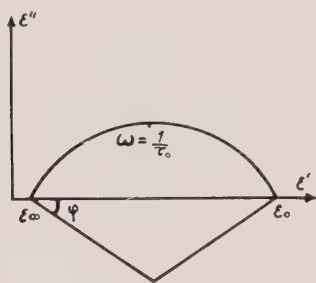


FIG. 20. — Diagramme de Cole-Cole dans le cas où la formule empirique proposée par ces auteurs représente correctement la distribution des temps de relaxation.

TABLEAU II.

Orientations de la lame	$f_c$ (c/s)	$\varepsilon_\infty$	$\varepsilon_0$	$\varphi$ (degrés)
(100) .....	2 500	7,5	69	58
(110) .....	620	7,5	67	61
(111) .....	1 400	8	63	58
Poudre .....	640	8	65	54

Le tableau II résume les résultats obtenus. Les seules différences mesurables suivant l'orientation des lames concernent la fréquence critique  $f_c$ . Comme nous le verrons, cette grandeur est très sensible à l'état d'hydratation du cristal et il est pratiquement impossible d'atteindre un état d'équilibre défini. Dans ces conditions, il n'apparaît aucun effet d'anisotropie mesurable. Cela ne peut nous étonner puisque l'écart à la symétrie cubique de la chabasie est faible.

### Dispersion des temps de relaxation.

Pour tenter d'interpréter les écarts à la loi de Debye, il est intéressant de connaître la fonction  $k(\tau)$  qui est la loi de distribution des temps de relaxation lorsque la réalité microscopique correspond réellement à une telle répartition, mais que l'on peut toujours définir d'un point de vue strictement mathématique par la relation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{k(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau}$$

La plupart des auteurs se donnent, à priori, une fonction de répartition dépendant d'un paramètre et déterminent la valeur du paramètre tel que résultats expérimentaux et valeurs calculées coïncident. Nous avons tenté, dans cet esprit, d'utiliser une représentation empirique proposée par Cole et Cole (1941) dont le diagramme  $\varepsilon' \varepsilon''$  est un arc de cercle. Nous avons pu montrer que cette représentation ne convenait pas dans le cas de la chabasie (Ducros, 1959). Il était plus intéressant de tester la validité d'une répartition gaussienne qui a donné d'excellents résultats dans le cas de certains liquides (Yager, 1936) ou de verres (Heroux, 1958).

La répartition gaussienne proposée par Wagner (1913 a et b) et Yager (1936) s'écrit :

$$k(\tau) d\tau = \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-b^2 z^2} dz \text{ avec } z = \log \frac{\tau}{\tau_0}$$

L'introduction de cette distribution dans l'expression de  $\varepsilon'$  et de  $\varepsilon''$  conduit à des intégrales qui ne peuvent pas se mettre sous forme analytique, mais qui ont été tabulées par Wagner (1913). Ces tables nous ont permis de calculer la constante  $b$  à partir de la valeur du maximum de  $\varepsilon''$ . Nous avons obtenu  $b = 0,175$ . La fig. 21 montre que cette répartition ne convient pas dans le cas



de la chabasia. Nous n'avons trouvé aucune loi de distribution classique qui convienne dans le cas de la chabasia.

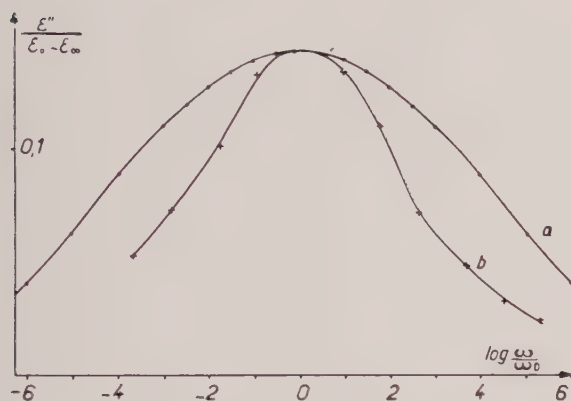


FIG. 21. — Variations de  $\varepsilon''$  avec le logarithme de la fréquence de mesure.

a) Valeurs calculées dans l'hypothèse d'une distribution gaussienne des temps de relaxation.

b) Valeurs mesurées.

#### Influence de la teneur en eau.

Il est facile de faire varier la teneur en eau du cristal sans changer sa température. Il suffit de faire le vide dans la cellule diélectrique maintenue à température constante. Par contre, il est difficile de connaître avec précision la perte d'eau du cristal dans les conditions des mesures électriques. La déshydratation complète sous

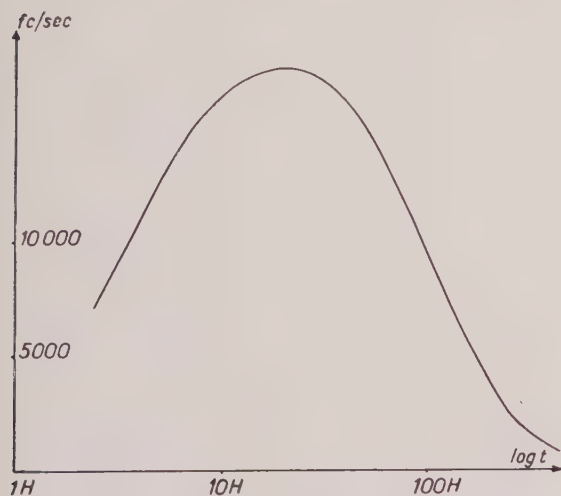


FIG. 22. — Variations de la fréquence critique avec le temps de déshydratation sous vide (c'est-à-dire avec la teneur en eau) dans la chabasia à 25° C.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1960.

vide d'une lame de chabasia à température ordinaire nécessite un pompage de plusieurs mois. Nous avons étudié l'évolution de la fréquence critique  $f_c$  en fonction du temps durant 450 h. Nous avons obtenu les résultats groupés dans le tableau III et représentés par la figure 22. On voit que si  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_\infty$  diminuent avec le temps  $f_c$  passe par un maximum et que ses variations sont importantes.

TABLEAU III.

Temps (heures)	$\varepsilon_\infty$	$\varepsilon_0$	$\varphi$ (degrés)	$f_c$ (cycles/s)
0	7	58	55	740
1,5	7	57	58	4 400
17	6	43	51	17 500
25	6	45	52	17 500
44	5,5	43	49	16 000
95	5,5	38	45	10 000
120	5	37	46	7 600
210	5	35	46	3 500
314	5	35	47	1 600
450	5	35	48	670

#### Influence de la température entre 20° et 80° C.

Les variations avec la température des paramètres  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_\infty$  et  $\varphi$  ne sont pas significatives, compte tenu des erreurs d'expérience. Par contre, la fréquence critique  $f_c$  varie notablement avec la température (fig. 23).

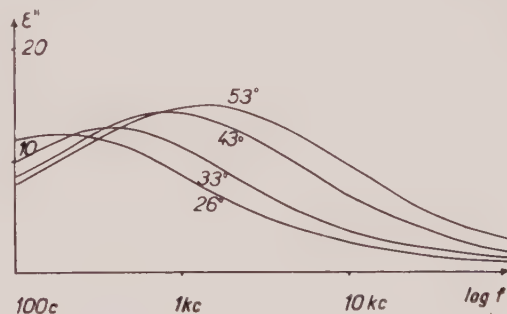


FIG. 23. — Variations de  $\varepsilon''$  avec le logarithme de la fréquence de mesure dans la chabasia à diverses températures.

Nous avons vu que  $f_c$  dépend aussi de la teneur en eau du cristal. Il est particulièrement difficile de séparer les deux effets, car la teneur en eau de la chabasia dépend de la température, et les équilibres hydrostatiques sont très longs à s'établir (plusieurs semaines à plusieurs mois suivant la température pour une lame de 1 mm

d'épaisseur). Nous avons adopté successivement deux méthodes expérimentales :

a) Succession rapide de mesures aux différentes températures de telle sorte que la teneur en eau du cristal n'ait pratiquement pas le temps de varier, seul l'équilibre thermique étant atteint (tableau IV).

TABLEAU IV.

Température (° C)	$f_c$ (cycles/s)
26	185
33	375
37	560
43	820
53	1 600

b) Mesures en atmosphère contrôlée, la cellule diélectrique étant en communication avec une enceinte contenant de l'eau à température constante (25° C) durant une semaine à chaque température (tableau V).

TABLEAU V.

Température (° C)	$f_c$ (cycles/s)
34	340
42	700
51	1 400
60	3 200
73	6 300

Dans l'espoir de mettre en évidence une loi d'Arrhénius et de calculer une énergie d'activation du phénomène, nous avons représenté les résultats obtenus dans les deux cas par le dia-

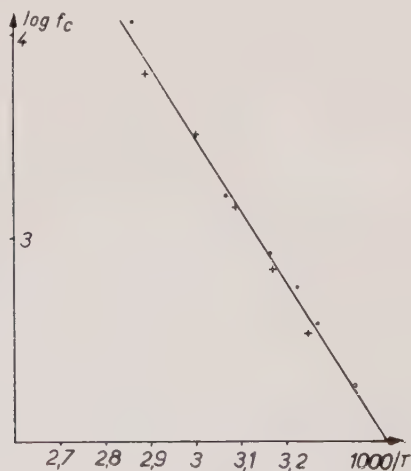


FIG. 24. — Variations du logarithme de la fréquence critique avec l'inverse de la température absolue dans la chabasite.

gramme  $\log f_c$ ,  $1/T$  inverse de la température absolue (fig. 24). L'ensemble des points se place bien sur une seule droite, à la précision des mesures. Il en résulte que :

$$f_c = A e^{-E/RT}$$

avec :

$$E = 0,70 \pm 0,04 \text{ ev}$$

$$A = (10 \pm 2) 10^{13} \text{ c/s.}$$

### Étude aux basses températures.

Dans la gamme de fréquence utilisée (100 c à 100 000 c/s) le domaine de relaxation diélectrique que nous venons de décrire cesse d'être détectable au-dessous d'environ 250° K, car la fréquence critique est alors inférieure à 1 c/s. Mais, si l'on refroidit le cristal aux environs de 150° K, il apparaît un nouveau domaine de relaxation diélectrique que nous avons étudié, pour des raisons de commodité expérimentale à fréquence fixe et température variable (fig. 25) en mesu-

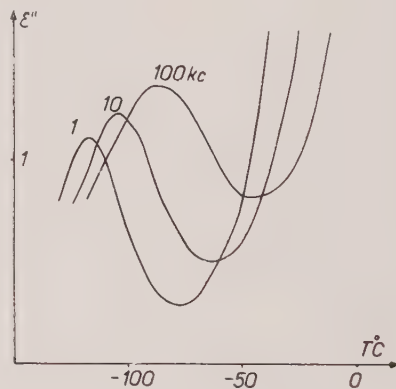


FIG. 25. — Absorption diélectrique à basse température. Variations de  $\epsilon''$  avec la température pour diverses fréquences de mesure.

rant  $\epsilon''$  et  $\epsilon'$ . Ces courbes nous donnent la fréquence critique pour des températures correspondant aux maxima de  $\epsilon''$  (tableau VI).

TABLEAU VI.

Fréquence (cycles/s)	Température au maximum $\epsilon''$ (° K)
100 000	189
10 000	172
1 000	159
100	149

Le diagramme  $\log f_c, \frac{1}{T}$  est linéaire (fig. 26), ce qui justifie l'adoption d'une loi d'Arrhénius :

$$f_c = A e^{-E/RT}$$

avec :

$$E = 0,35 \text{ ev} \quad \text{et} \quad A = 10^{14} \text{ c/s.}$$

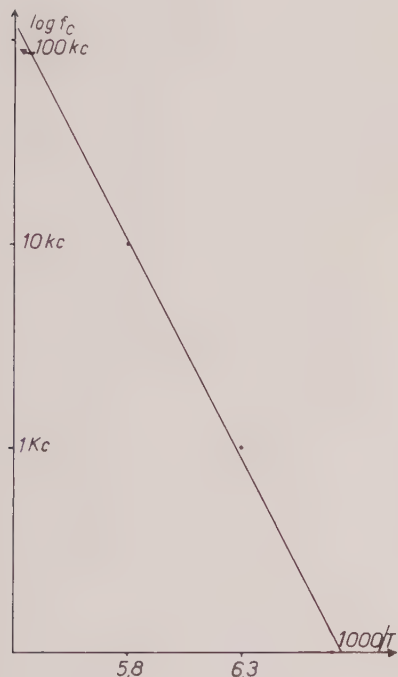


FIG. 26. — Variations du logarithme de la fréquence critique avec l'inverse de la température absolue pour le domaine d'absorption diélectrique de basse température dans la chabasia.

Les erreurs sont difficiles à préciser, car la principale est une erreur systématique due à l'absence d'équilibre thermique au cours du réchauffement lent. On peut les évaluer à 20 % pour E et 50 % pour A.

Les mesures de  $\epsilon'$  nous ont permis d'atteindre les valeurs de  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_\infty$  dont la différence  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  mesure l'importance du domaine de relaxation diélectrique. Nous avons obtenu aux erreurs de 20 % près :

$$\epsilon_0 = 8 \quad \epsilon_\infty = 4.$$

#### Influence de la nature du cation.

Toutes les expériences qui précèdent ont été réalisées sur des échantillons de chabasia natu-

relle dont la composition de départ était voisine de :



Nous avons modifié le rapport  $\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Na}^+}$  par échange d'ions en plaçant la lame cristalline dans une solution de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  à 95°. Faute de pouvoir mesurer le rapport  $\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Na}^+}$  sans détruire la lame, nous avons utilisé les résultats de Barrer (1950) et Sammon (1955) pour évaluer la fraction des cations sodium remplacés par du calcium en deux étapes :

Échange partiel . . . 2 jours à 95° C  
Échange maximum.. 10 jours à 95° C

TABLEAU VII.

Échantillon	$f_c$ à 48° C (cycles/s)	$f_c$ à 67° C (cycles/s)
Chabasia naturelle . . . . .	8 100	80 000
Chabasia partiellement échangée au profit de $\text{Ca}^{++}$ . . . . .	4 400	75 000
Chabasia échangée au maximum au profit de $\text{Ca}^{++}$ . . . . .	580	20 000

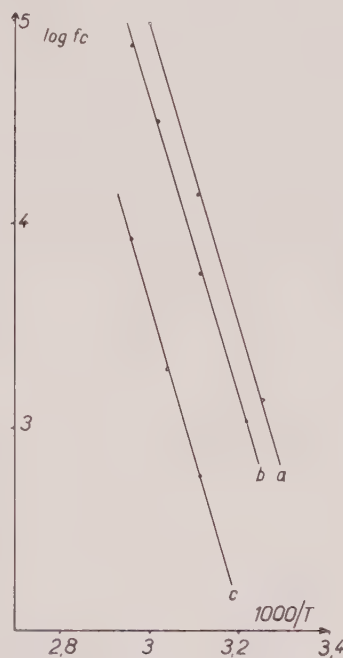


FIG. 27. — Effet de l'échange d'ions  $2 \text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{++}$  sur les variations du logarithme de la fréquence critique en fonction de l'inverse de la température absolue dans la chabasia. a) chabasia naturelle ; b) échange d'ions partiel ; c) échange d'ions maximum.



Le tableau VII et la figure 27 dans le plan  $\log f_c$ ,  $\frac{1}{T}$  résument les résultats obtenus. On constate que, pour une température donnée,  $f_c$  diminue avec le rapport  $\frac{Na^+}{Ca^{++}}$  et que les énergies d'activation sont les mêmes pour les différentes teneurs en calcium.

Au lieu d'augmenter la teneur en ions  $Ca^{++}$ , on peut augmenter la teneur en ions  $Na^+$ . Pour obtenir ce résultat, nous avons réalisé un échange d'ions dans une solution de NaCl à 95° C, durant une période de 7 jours. Dans ces conditions, le domaine de relaxation diélectrique disparaît.  $\epsilon''$  est nul ou négligeable dans la gamme de fréquence 100 à 100 000 c/s. Mais l'importante valeur de  $\epsilon'$  (sensiblement constant et égal à 50) laisse supposer que l'adsorption diélectrique existe, mais à plus haute fréquence. La fréquence critique ne peut être inférieure à  $10^7$  c/s.

### Interprétation des résultats.

L'interprétation des domaines de relaxation diélectrique présente souvent de grandes difficultés. En effet, de nombreux mécanismes aussi différents que la rotation de molécules polaires, le déplacement d'ions, la mobilité de défauts ou la présence d'hétérogénéités peuvent conduire à des phénomènes macroscopiques identiques. La situation est donc différente de celle que nous avons étudiée en résonance magnétique nucléaire où l'on sait, sans ambiguïté, quel type de noyau entre en résonance à une fréquence donnée. En relaxation diélectrique, seule l'accumulation de preuves distinctes permet de proposer une interprétation.

Dans le cas de la chabasie, l'étude de lames monocristallines permet d'écarter l'existence d'hétérogénéités comme cause de la relaxation diélectrique. L'importance des domaines de relaxation diélectrique nous empêche de les interpréter par la mobilité des défauts de réseau. Mais il reste au moins deux interprétations possibles :

- a) La relaxation diélectrique serait due à la rotation des molécules d'eau.
- b) La relaxation diélectrique serait liée à la mobilité des cations.

Considérons le domaine de relaxation diélectrique que nous avons mis en évidence au-dessus de la température ordinaire. Ses variations importantes avec la teneur en eau nous avaient d'abord conduit à l'interpréter par la rotation des molécules d'eau (P. Ducros, 1958). Mais l'effet

d'échange d'ions et surtout les résultats de la résonance magnétique nucléaire des protons imposent l'abandon de cette hypothèse. Il n'y a, en effet, aucune commune mesure entre le temps de relaxation diélectrique voisin de  $10^{-2}$  sec et le temps de corrélation  $\tau_c$  du mouvement des molécules d'eau que nous avons trouvé égal à  $10^{-7}$  sec à température ordinaire. Il nous faut donc admettre la seconde interprétation possible par la mobilité des cations. Cette hypothèse s'accorde avec l'ensemble des données expérimentales à condition d'admettre que la mobilité des cations varie notablement avec la teneur en eau du cristal. Un tel mécanisme a été proposé dans le cas de certains verres (Heroux, 1958), dans le quartz (Stevels, 1955 ; Stuart, 1955 ; Volger, 1955 ; Wenden, 1957), ainsi que pour le titanate non stœchiométrique  $Ba_x(Ti_{8-x}Mg_x)O_{16}$  (Dryden, 1958). Ce dernier cas, en particulier, présente de grandes analogies diélectriques avec la chabasie.

La théorie des pertes diélectriques par mobilité des ions est généralement rattachée à la théorie de Debye par l'existence d'un champ de force dans lequel se déplace l'ion, provenant essentiellement des interactions coulombiennes entre l'ion et le squelette cristallin qui, dans le cas de la chabasie, constitue un anion gigantesque (Heroux, 1958). Les positions les plus probables de l'ion se situent aux minima de potentiel (fig. 28) et la statistique de Boltzmann prévoit pour le temps moyen nécessaire au franchissement de la barrière de potentiel  $E$  une valeur :

$$\tau = A e^{E/RT}.$$

On interprète généralement  $A$  comme la période de vibration de l'ion dans un creux de potentiel et on assimile  $\tau$  à l'inverse de la fréquence critique  $f_c$  d'origine macroscopique.

Malheureusement, ce modèle simple qui conduit aux équations de Debye n'est pas conforme à l'expérience, en particulier, dans notre cas. Il faut faire appel à une distribution des temps de relaxation pour représenter correctement les résultats.

Récemment, Barnard et Skinner ont indiqué, sans la développer jusqu'à présent, une autre voie pour aborder ce problème, sans introduire de dipôle ni de mécanisme de polarisation (Barnard, 1959). Il s'agit d'une combinaison des phénomènes de conduction et de diffusion. Les auteurs utilisent l'équation de diffusion stationnaire à une dimension et traitent le champ électrique comme une perturbation aux limites. En

attendant la publication détaillée de cette intéressante approche, nous utiliserons le modèle traditionnel du franchissement des barrières de potentiel et de la dispersion des temps de relaxation.

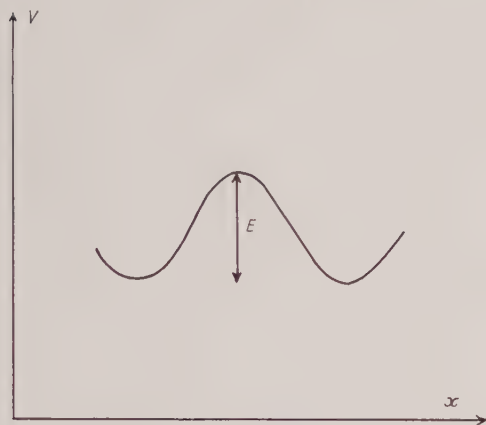


Fig. 28. — Barrière de potentiel que doit franchir un cation pour changer de site.

L'expérience d'échange d'ions que nous avons réalisée s'interprète bien en attribuant à la mobilité des cations  $\text{Ca}^{++}$  le domaine de relaxation diélectrique étudié, et aux cations  $\text{Na}^+$  celui que nous avons décelé aux fréquences supérieures après échange  $\text{Ca}^{++} \rightarrow 2 \text{Na}^+$ . Nous pouvons donc préciser la mobilité des cations  $\text{Ca}^{++}$  par la valeur du temps de saut d'un site à l'autre  $\tau$  qui est voisin de  $10^{-3}$  sec à température ordinaire et celle de la hauteur de la barrière de potentiel  $E = 0,70$  ev.

Il est facile de comprendre pourquoi, à une même température, la valeur de  $\tau$  augmente avec le rapport  $\frac{\text{Ca}^{++}}{\text{Na}^+}$ . En effet, les sites Na et Ca étant vraisemblablement différents, plus la teneur en Ca est grande, plus le nombre de sites Ca vacants est faible et plus  $\tau$  augmente, car le temps de saut d'un site à l'autre dépend de la probabilité d'existence d'un site vacant à courte distance. Dans l'expression  $\tau = A e^{E/RT}$ , c'est A qui contient ce facteur de nature entropique.

Le rapport des temps de relaxation de la chabasia calcique et de la chabasia sodique est supérieur à  $10^4$ . La mobilité des cations Na est donc nettement plus grande que celle des cations Ca. Il est vraisemblable que les barrières de potentiel à franchir dans l'un et l'autre cas sont différentes et dans un rapport de l'ordre de 1/2 puisque, pour changer de site, un cation Ca doit

rompre deux liaisons électrostatiques  $\text{Ca} - (\text{AlO}_4)$  alors qu'un cation Na n'a qu'une liaison  $\text{Na} - (\text{AlO}_4)$  à rompre.

### Explication de l'influence de la teneur en eau et de la dispersion des temps de relaxation.

L'existence d'un maximum de  $f_c$  au cours de la déshydratation du cristal peut s'interpréter par l'existence de deux effets qui se contrarient. Aux fortes teneurs en eau, on peut imaginer que la mobilité des cations est gênée par la présence des molécules d'eau.  $\tau$  varierait alors comme la teneur en eau et  $f_c$  de façon inverse. C'est bien ce que l'on constate au début de la déshydratation. Au-delà d'une certaine perte en eau, l'effet dominant pourrait être qualifié d'électrostatique : dans son mouvement, une molécule d'eau peut s'approcher d'un tétraèdre  $(\text{AlO}_4)^-$  de façon à neutraliser localement la charge négative, rompant ainsi une liaison  $\text{Ca} - (\text{AlO}_4)$ . Il y aurait donc abaissement de la barrière de potentiel que doit franchir un cation  $\text{Ca}^{++}$  et plus le nombre des molécules d'eau est grand, plus  $\tau_0$  moyen est petit, donc  $f_c$  grand. Cet effet contrarie effectivement le premier et il a le mérite de jeter quelques lueurs sur la grande dispersion des temps de relaxation. On doit, en effet, s'attendre à une dispersion simultanée de  $\tau_0$  et de E, étant donné leur lien avec le mouvement des molécules d'eau qui présente une certaine analogie avec le mouvement brownien des liquides. Toutefois, cette analogie ne peut être poussée très loin, en particulier quantitativement, car nous avons vu que la distribution des temps de relaxation ne suit pas une loi de Gauss. Il est certain que l'organisation réticulaire du squelette impose aux molécules d'eau et aux cations certains sites définis, ce qui n'est pas le cas dans les liquides. En tout cas, elle impose à ces molécules et ces cations des positions non totalement aléatoires d'où résulte la distribution particulière non gaussienne des temps de relaxation.

### Relaxation diélectrique aux basses températures.

Le domaine de relaxation diélectrique que nous avons mis en évidence vers  $150^\circ \text{K}$  dans la chabasia naturelle doit vraisemblablement être attribué à la rotation des molécules d'eau. En effet, les temps de corrélation mesurés par résonance magnétique nucléaire ( $10^{-5}$  sec à  $195^\circ \text{K}$ ) et par relaxation diélectrique ( $10^{-5}$  sec à  $189^\circ \text{K}$ )

sont en excellent accord. Par ailleurs, les énergies d'activation magnétique (0,25 ev) et diélectrique (0,35 ev) sont comparables, compte tenu des erreurs expérimentales.

### Conclusion.

L'étude comparée de la résonance magnétique nucléaire et de la relaxation diélectrique nous a permis d'attribuer le domaine d'absorption diélectrique étudié à basse température à la rotation des molécules  $H_2O$  polaires et le domaine décelé au-dessus de la température ordinaire à la mobilité des cations  $Ca^{++}$ . Cette mobilité varie avec la température selon une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation de 0,70 ev. Elle diminue lorsque la teneur en cations  $Ca$  augmente par échange d'ions en raison des variations du nombre des sites vacants. Elle dépend notablement de la teneur en eau du cristal et passe par un maximum au cours de la déshydratation. L'interprétation proposée de cette dernière propriété fait appel à deux effets qui se contrarient : l'un de nature surtout géométrique, l'autre plus proprement électrostatique. La dispersion des temps de relaxation serait en liaison étroite avec le mouvement des molécules d'eau et l'impossibilité de la représenter par une loi de Gauss serait une conséquence de l'influence du squelette réticulaire sur la position relative des molécules d'eau et des cations.

### ÉTUDE COMPARÉE DES PROPRIÉTÉS CONNUES DES ZÉOLITES

(Propriétés liées à la mobilité  
des ions et des molécules d'eau.)

#### A. MOBILITÉ DES IONS.

##### Conductibilité électrique.

Les valeurs absolues de la conductibilité des zéolites sont mal connues. Wood (1934) a montré que suivant les échantillons de chabasie, la résistivité à température ordinaire varie de  $10^7$  à  $10^{10} \Omega/cm$  et que, de plus, la loi d'Ohm n'est pas vérifiée par suite de la formation de couches très résistantes sur les électrodes.

Weigel (1923) attribuait la conductibilité électrique des zéolites à l'eau supposée fortement ionisée. Mais les travaux de Günther-Schulze (1914), Rabinowitsch et Wood (1933), Beattie (1954, 1955) et Peria (1958) ont démontré que les porteurs de charges sont essentiellement les

cations. Il est intéressant de remarquer que la conclusion de Weigel (1923) s'appuyait sur l'augmentation de la résistance avec la perte d'eau du cristal. Rabinowitsch et Wood (1933), qui ont retrouvé ce phénomène dans la chabasie, ont montré qu'il n'excluait pas une conductibilité par les cations à condition de faire intervenir des interactions entre le squelette anionique, les molécules d'eau et les cations. Hey (1930) a, le premier, clairement compris que la perte d'eau diminuait la mobilité des cations.

Beattie (1954) a trouvé une énergie d'activation de 0,65 ev pour la conductibilité de la chabasie — Na. Il n'a pas étudié la chabasie — Ca. Péria (1958) a mesuré les énergies d'activation de conductibilité des cations  $Na^+$  et  $Ca^{++}$  dans le tamis moléculaire synthétique type A. Il a obtenu :

$$\begin{aligned} E &= 0,58 \text{ ev pour } Na^+ \\ E &= 1,19 \text{ ev pour } Ca^{++} \end{aligned}$$

On peut remarquer que ces chiffres sont entre eux comme 1 et 2, ce qui laisse supposer un caractère purement électrostatique des liaisons des cations.

Ces résultats s'accordent de façon satisfaisante avec ceux que nous avons décrits au chapitre précédent, en particulier le rapport voisin de 1/2 des énergies d'activation de conductibilité des cations  $Na^+$  et  $Ca^{++}$  confirme l'interprétation des hauteurs des barrières de potentiel de diffusion par l'énergie de rupture des liaisons électrostatiques du type  $Ca^{++} - 2 (Al O_4)^- \text{ ou } Na^+ - (Al O_4)^-$ .

En ce qui concerne l'influence de la teneur en eau sur la mobilité des cations, les résultats que nous venons de décrire font apparaître une diminution de la mobilité des cations avec la déshydratation. Nous sommes arrivés à la même conclusion en étudiant les variations du temps de relaxation diélectrique avec la teneur en eau, mais seulement au-delà d'un certain seuil de déshydratation. Le phénomène inverse que nous avons mis en évidence aux faibles déshydratations n'a pas été décelé par la conductibilité électrique. Il est possible que ce phénomène n'existe pas pour toutes les zéolites et que, dans le cas de la chabasie, étudié par Rabinowitsch et Wood (1933), les déshydratations effectuées aient été trop brutales.

##### Échanges d'ions.

Il y a plus d'un siècle que les propriétés d'échangeur d'ions des zéolites sont connues



[Way (1850), Eichor (1858), Hey (1930)]. Mais, c'est principalement Barrer et ses élèves (1950, 1955, 1958) qui ont étudié avec beaucoup de soins ces phénomènes. Malheureusement, les résultats obtenus concernent surtout les équilibres, et pas la cinétique des échanges.

Le seul résultat expérimental directement en rapport avec nos mesures diélectriques concerne la perte pratique de la propriété d'échange avec la déshydratation (Beutell et Blaschke, 1915). Il s'agit, comme pour la conductibilité, d'une diminution de la mobilité des cations au cours d'une déshydratation notable.

Barrer et Sammon (1955) ont montré que pour l'échange  $\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+$  dans la chabasie, il existe une distribution d'ions  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Na}^+$  et de molécules d'eau qui correspond à un minimum d'énergie libre. Ils expliquent ainsi la composition en Na et Ca de la chabasie naturelle. Nos mesures diélectriques permettent de suggérer une explication possible de ce phénomène, généralement en rapport avec l'existence d'un composé défini (Hogfeldt, 1951). Nous avons vu que plus le nombre des sites Ca vacants augmente par échange  $\text{Ca}^{++} \rightarrow 2 \text{Na}^+$ , plus les cations  $\text{Ca}^{++}$  restant sont mobiles. Bien que nous n'ayons pas pu effectuer de mesures sur les cations  $\text{Na}^+$ , on peut supposer que la mobilité des

cations  $\text{Na}^+$  dépend du rapport  $\frac{\text{Na}^+}{\text{Ca}^{++}}$  et que pour une certaine composition  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ , la mobilité des deux types de cations est la même et qu'à cette composition correspond un minimum d'énergie libre. Cette explication, si elle était vérifiée, aurait le mérite de ne pas faire intervenir de composé défini dont l'existence, dans le cas des zéolites, se conçoit difficilement.

#### Self-diffusion.

Une seule mesure directe de la self-diffusion d'un cation dans un cristal de zéolite a été publiée (Barrer, Buser et Grütter, 1956). Il s'agit de la self-diffusion du sodium dans la faujasite suivie à l'aide du tracteur radioactif  $\text{Na}^{24}$ . Le taux d'échange  $\alpha$  augmente en fonction du temps  $t$  et au début de cette évolution, les variations de  $\alpha$  avec  $\sqrt{t}$  sont sensiblement linéaires, ce qui permet de définir un coefficient de diffusion et un temps de corrélation  $\tau_c$  des cations  $\text{Na}^+$ . Ce temps est de l'ordre de  $\tau_c = 10^{-8}$  sec. Dans la chabasie, nos résultats diélectriques nous ont conduits à la limite supérieure de  $10^{-7}$  sec pour le temps de relaxation du sodium. Il se confirme bien que dans les zéolites avec lesquelles

l'échange d'ions est facile, la mobilité des cations  $\text{Na}^+$  est très grande et peut être comparable à celle des molécules d'eau.

#### B. — MOBILITÉ DES MOLÉCULES D'EAU.

##### Propriétés diélectriques.

Plusieurs auteurs ont étudié la constante diélectrique et parfois les pertes diélectriques dans les zéolites. Toutes ces études sont très fragmentaires (Wetzlar, 1938 ; Glemser, 1938, 1941, 1944 ; Bader, 1940 ; Kiriya et Col., 1955 ; Barrer et Bratt, 1959). Lorsqu'une interprétation est proposée, il s'agit toujours de la rotation des molécules d'eau. Glemser (1944) propose même la méthode diélectrique pour connaître la proportion d'eau mobile dans les zéolites. Nous avons montré que la mobilité des cations contribue notablement à l'absorption diélectrique, aussi n'est-il pas étonnant que certaines conclusions de Glemser soient difficilement acceptables. Il suppose, en particulier, que l'eau de la chabasie est mobile pour la moitié et fixe pour l'autre. Notre étude, par résonance magnétique nucléaire, montre qu'en fait toutes les molécules d'eau sont mobiles.

##### Absorption infrarouge.

Les études de Passerini (1935), de Duval (1954) et Louisfeld (1947) ont mis en évidence les bandes caractéristiques de l'eau libre dans les zéolites. Duval et Lecomte concluent à l'existence d'eau très libre dans la natrolite et l'analcite et à la coexistence d'eau libre et d'eau liée dans la heulandite. Le résultat le plus sûr de ces études, à savoir la nature moléculaire de l'eau zéolitique, est en accord avec nos résultats magnétiques.

##### Déshydratation et analyse thermique différentielle.

Le caractère continu et réversible de la perte en eau des zéolites les plus typiques a, dès le XIX<sup>e</sup> siècle, attiré l'attention des minéralogistes (Damour, 1858 ; Mallard, 1882 ; Friedel, 1896). Récemment, des mesures de perte en eau et d'analyses thermiques différentielles ont été réalisées sur la plupart des zéolites naturelles par Koizumi (1953), et sur certaines zéolites obtenues par échange d'ions par Barrer et Col. (1958, 1959).

Koizumi distingue les zéolites à déshydrata-

tion continue (chabasie, ptilolite, analcime, après 120° C), les zéolites perdant toute leur eau dans un court intervalle de température (natrolite), les zéolites perdant une partie de leur eau rapidement (heulandite, laumontite, scolecite, mesolite) et les zéolites à courbe de déshydratation complexe (stilbite, epistilbite, thomsonite).

D'après G. Friedel (1896), il faut atteindre une température de l'ordre de 120° C pour obtenir un départ d'eau mesurable avec l'analcime. Quant à la natrolite, elle doit être portée à une température supérieure à 250° C pour observer une déshydratation notable, au cours de la première déshydratation. Ces faits s'accordent bien avec nos résultats magnétiques qui prouvent qu'à température ordinaire ni l'analcime, ni la natrolite, ne doivent être considérées comme des zéolites.

### Propriétés de sorption.

Elles ont fait l'objet de nombreux travaux dont la plupart ont été effectués par Barrer et Col. (1938, 1941, 1944 a, 1949, 1951 a, 1953, 1954), Garden (1956) et Kington (1955, 1956). Nous ne résumons ici que les résultats en rapport avec notre étude.

Barrer et Jost (1949) ont étudié la diminution du coefficient de diffusion qui intervient au fur et à mesure que la teneur en molécules sorbées augmente. Ils concluent à l'existence de sites d'espèces différentes, les sites de plus fort potentiel étant occupés les premiers. Nous avons fait appel à une explication identique pour rendre compte de l'évolution du doublet de résonance magnétique nucléaire des protons de chabasie au cours de la déshydratation.

Barrer (1944 b) a également mesuré les énergies libres et les entropies des molécules sorbées à partir des isothermes de sorption. Il a comparé ces valeurs expérimentales avec les résultats de calculs basés sur des modèles correspondant aux différents degrés de liberté que peut posséder une molécule sorbée. Il distingue 7 cas possibles :

- 1 : Mobilité de translation complète et libre rotation.
- 2 : Deux degrés de liberté de translation et un de vibration. Libre rotation.
- 3 : Un degré de liberté de translation et deux de vibration. Libre rotation.
- 4 : Trois degrés de liberté de vibration. Libre rotation.
- 5 : Quatre degrés de liberté de vibration dont un résulte de la perte d'un degré de liberté de rotation.

6 : Cinq degrés de liberté de vibration.

7 : Six degrés de liberté de vibration.

Dans tous les cas expérimentaux étudiés, le modèle qui conduit au résultat le plus proche de l'expérience est le modèle n° 4 : trois degrés de liberté de vibration et libre rotation. Il en serait ainsi pour  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $n$   $C_4H_{10}$  et  $H_2$  dans la chabasie, ainsi que dans le cas des métaux hydrogénés (Pd, V, Th, Zr, Ti). Cette absence de mobilité de translation semble en contradiction avec les propriétés de sorption et de désorption, mais Barrer fait remarquer qu'une faible fraction des molécules mobiles suffit pour en rendre compte. Cette méthode, très indirecte, d'étude des degrés de liberté des molécules sorbées nous paraît présenter certains dangers. En ce qui concerne l'eau dans la chabasie, la résonance magnétique nucléaire impose la conclusion de l'existence de degrés de liberté de translation comme de rotation. Malheureusement, Barrer n'a pas étudié le cas de l'eau. Il sera intéressant d'étudier par résonance magnétique nucléaire, les molécules choisies par Barrer. Ce travail a été fait dans le système hydrogène-palladium (Norberg, 1952) et montre sans ambiguïté que la mobilité de translation des protons est très grande, même à des températures très inférieures à celles correspondant aux travaux de Barrer.

### Propriétés de diffusion.

L'étude directe des coefficients de diffusion de l'eau zéolitique a été tentée pour la première fois par Tiselius (1934 a et b, 1936) à l'aide d'une méthode optique. Le coefficient de diffusion varie avec la concentration en eau et passe par un maximum pour un taux de remplissage d'environ 85 %. Aux très faibles concentrations, l'eau est peu mobile, car seuls les sites dans lesquels l'eau est fortement liée sont occupés. Au voisinage de la concentration maximum, la mobilité de l'eau diminue faute d'un nombre suffisant de sites vacants (Barrer, 1951 b). Ce résultat doit être rapproché du maximum de mobilité des cations  $Ca^{++}$  que nous avons mis en évidence dans la chabasie pour une certaine concentration en eau.

Il est intéressant de comparer les valeurs du temps de corrélation  $\tau_c$  de l'eau zéolitique que nous avons obtenues par résonance magnétique nucléaire avec les résultats de mesure des coefficients de diffusion. Outre l'étude de Tiselius sur la heulandite, nous disposons d'un travail de Hey (1935, 1936) surtout théorique et de mesures de Pemsler (1954). Les résultats de Pemsler sont

particulièrement intéressants, car ils correspondent à la diffusion de l'eau dans les cristaux totalement hydratés. Nous les avons rassemblés dans le tableau VIII. Ils comprennent la valeur du coefficient de diffusion  $D$  de l'eau à 30° C et l'énergie d'activation  $E$  correspondante entre 0 et 30° C. Nous y avons ajouté une colonne  $\tau_c$  correspondant au temps de corrélation calculé à partir de la relation d'Einstein :

$$D = \frac{1}{6} \frac{a^2}{\tau_c}$$

TABLEAU VIII.

Zéolite	$D$ (mm <sup>2</sup> mn <sup>-1</sup> )	$E$ (ev)	$\tau_c$ (s)
Chabasie . . . . .	$6 \cdot 10^{-4}$	0,48	$10^{-7}$
Heulandite . . . .	$15 \cdot 10^{-7}$	0,46	$4 \cdot 10^{-5}$
Stilbite . . . . .	$5 \cdot 10^{-4}$	0,30	$10^{-7}$
Natrolite . . . . .	$7 \cdot 10^{-6}$	0,39	$10^{-5}$
Scolecite . . . . .	$5 \cdot 10^{-5}$	0,29	$10^{-6}$
Mesolite . . . . .	$3 \cdot 10^{-3}$	0,19	$2 \cdot 10^{-8}$
Analcime . . . . .	$10^{-10}$		$6 \cdot 10^{-1}$

en prenant pour distance  $a$  entre sites voisins la valeur 10 Å qui est de l'ordre de grandeur de la distance entre cages voisines dans les zéolites.

Pemsler trouve que le tiers seulement des molécules d'eau participent à la diffusion dans la scolecite contre la totalité pour les autres zéolites, à l'exception de l'analime dans laquelle seule l'eau capillaire diffuse même à 120° C. Il propose l'ordre de mobilité pour l'eau : mesolite > chabasie et stilbite > scolecite > natrolite > heulandite > analcime. Nos résultats concernant la chabasie sont en très bon accord avec ceux de Pemsler, en ce qui concerne la valeur de  $\tau_c$ . L'énergie d'activation que nous avons trouvée est toutefois inférieure de moitié (0,25 ev au lieu de 0,48 ev). La différence provient peut-être du fait que la loi d'Arrhénius n'est pas valable dans un grand intervalle de température (nos mesures ont été effectuées de — 100° C à 0° C et celles de Pemsler de 0° C à 30° C).

Un désaccord apparaît à propos de la natrolite. Pour Pemsler, la mobilité de l'eau y est plus grande que dans la heulandite. Du point de vue de la résonance magnétique nucléaire, nous avons trouvé l'eau de la natrolite immobile. Ce désaccord d'au moins trois décades, dans le temps de corrélation, est difficile à expliquer. Nous remarquerons, toutefois, qu'une étude de G. Friedel (1896) prouve qu'après une première déshydratation, un cristal de natrolite reprend de l'eau en quantité supérieure à l'état initial et devient très sensible à la température et à la pression

partielle de vapeur d'eau. Une première déshydratation améliore donc notablement les propriétés de diffusion de l'eau et il faut peut-être voir dans ce fait l'origine du désaccord entre nos résultats et ceux de Pemsler, en ce qui concerne la natrolite. Car, Pemsler a dû faire subir à son échantillon un traitement thermique pour doser sa teneur en eau, alors que le nôtre a été maintenu à température ordinaire.

### Diffraction des rayons X.

Plusieurs auteurs ont montré, généralement à l'aide de diagrammes de poudres, qu'au cours de la déshydratation d'une zéolite, les paramètres cristallographiques ne varient que très faiblement (Grüner, 1928 ; Hartwig, 1928 ; Wyart, 1933 ; Koizumi et Kiriyaama, 1953 ; Breck, 1956 ; Barrer, Buser et Grütter, 1956 ; Barrer et Meier, 1958 ; Barrer et Langley, 1958). L'eau ne joue qu'un rôle secondaire dans la stabilité du cristal.

Les travaux de J. Wyart (1933) sur la chabasie présentent l'avantage d'avoir été réalisés sur des monocristaux. Au cours de la déshydratation, les intensités d'un petit nombre de taches de diffraction se modifient. Il semble donc qu'il existe une contribution des molécules d'eau à la diffraction cohérente des rayons X, donc un certain ordre dans les positions de ces molécules.

Nous avons montré qu'au cours de la déshydratation, la mobilité des cations diminue pour s'annuler pratiquement dans les cristaux déshydratés. Cet effet peut contribuer à modifier les intensités des taches de rayons X au même titre que le départ des molécules d'eau. Il faut toutefois noter qu'il n'y a aucune contradiction entre l'existence de mouvements rapides des molécules d'eau et des cations et leur contribution à la diffraction cohérente des rayons X. En effet, une molécule ou un cation effectue des sauts entre deux sites correspondant à des minima d'énergie, mais le temps de transit peut être court par rapport au temps moyen passé dans un site, c'est-à-dire au temps durant lequel la molécule ou le cation oscille autour d'une position fixe. L'amplitude de telles oscillations est toutefois anormalement élevée et le facteur de température attribué à ces atomes doit en tenir compte.

### C. — LES THÉORIES

#### SUR LA NATURE DE L'EAU ZÉOLITIQUE.

Nous ne ferons pas l'historique de cette question, puisque plusieurs auteurs en ont fait de très complets [J. Wyart (1933), M. H. Hey (1930),



P. Pemsler (1954)] et que les études aux rayons X ont définitivement ruiné plusieurs théories anciennes.

En précisant la structure du « squelette » de plusieurs zéolites, les cristallographes ont apporté une preuve décisive à l'appui de la théorie développée principalement par Mallard (1882) et G. Friedel (1896) qui consiste à comparer les zéolites à une éponge imprégnée d'eau. Cette image commode ne doit pas être poussée trop loin puisqu'il s'agit de cavités identiques, petites (10 Å) et disposées suivant un réseau à trois dimensions.

A la suite de ces travaux, il restait toutefois plusieurs problèmes à éclaircir concernant l'existence éventuelle de plusieurs types de molécules d'eau, l'entourage de ces molécules, ainsi que leurs mouvements et leurs liaisons avec les cations. Nos résultats nous ont permis de préciser la dynamique des molécules d'eau et des cations. Nous pouvons, de plus, en tirer des informations concernant les différents types de molécules d'eau et leur entourage.

Dans le cas de la chabasie, J. Wyart (1933) a montré que l'on améliore la concordance des intensités des taches de diffraction des rayons X en admettant l'existence de deux types de molécules d'eau, les unes en contact avec les cations  $\text{Ca}^{++}$ , les autres entourées seulement d'atomes d'oxygène. Toutefois, la courbe de perte en eau ne présente aucun accident. Pour d'autres zéolites, les travaux de Taylor (1934) et Beattie (1953) concernant l'entourage des molécules d'eau apparaissent en désaccord avec diverses propriétés de ces corps.

Nous avons montré qu'une molécule d'eau change de position et d'orientation environ  $10^7$  fois par seconde dans un cristal de chabasie. Il faut donc abandonner l'hypothèse de l'existence de deux sortes de molécules d'eau, puisque chaque molécule individuelle change perpétuellement de site. La résonance magnétique nucléaire présente cette particularité de fournir des informations concernant le comportement de chaque molécule. Cette nécessaire distinction des molécules des sites qu'elles peuvent occuper permet de comprendre l'absence de discontinuité de la courbe de perte en eau.

On peut se faire de l'eau zéolitique l'image suivante : il existe dans le réseau des sites correspondant à des minima de potentiel qui peuvent être de plusieurs types (profondeurs différentes). A un instant donné, tous les sites ne sont pas occupés, car les zéolites n'atteignent pas leur teneur en eau maximum dans les con-

ditions normales. Chaque molécule saute de site en site, le temps de transit étant court par rapport au temps durant lequel la molécule vibre, sans changer de position. La probabilité d'occupation des sites d'un même type est la même pour chacun. On peut décrire de la même façon la mobilité des cations. L'interdépendance des mouvements des cations et des molécules d'eau prouve qu'à côté des forces de Van der Waals, les liaisons cation-dipôle jouent un rôle important dans l'eau zéolitique. Nous pouvons comparer avec Barrer et Bratt (1959) l'eau zéolitique à un électrolyte concentré, en précisant, d'après nos mesures magnétiques, qu'il s'agit d'un liquide à temps de corrélation long (comme les liquides visqueux) auquel le squelette cristallin impose une anisotropie.

#### D. — CONCLUSION.

Nos résultats s'accordent avec la plupart des propriétés connues des zéolites, à l'exception des conclusions d'études diélectriques antérieures, des résultats thermodynamiques obtenus à partir des isothermes de sorption et du coefficient de diffusion de l'eau dans la natrolite.

La contribution des cations à la polarisation diélectrique, jusqu'à présent méconnue, est à l'origine de la première divergence. A propos de la seconde, nous avons montré la supériorité de la résonance magnétique nucléaire sur les méthodes thermodynamiques indirectes pour l'étude des degrés de liberté des molécules. L'importante divergence concernant la mobilité de l'eau dans la natrolite provient, peut-être, des modifications structurales causées par une première déshydratation.

Nous avons pu proposer certaines explications de phénomènes restés obscurs, tels que l'existence d'un minimum d'énergie libre pour un certain taux d'échange  $\text{Ca}^{++} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+$ , la présence éventuelle de plusieurs types de molécules d'eau, ainsi que leur entourage dans la maille cristalline et la contribution des molécules d'eau à la diffraction des rayons X.

Nous proposons enfin une définition de l'eau zéolitique qui tient compte de ses différentes propriétés.

#### CONCLUSION

La résonance magnétique nucléaire et la relaxation diélectrique nous ont permis de compléter les données structurales obtenues par diffraction des rayons X dans certaines zéolites.

Nous avons pu, en faisant varier de nombreux paramètres (fréquence de mesure, température, teneur en eau, nature du cation, structure du squelette), préciser la dynamique des mouvements des molécules d'eau et des cations ainsi que leur interdépendance.

La comparaison de nos résultats avec les données physico-chimiques concernant les zéolites déjà publiées s'est avérée fructueuse. Elle nous a permis de préciser la nature de ce milieu particulier que constitue l'eau zéolitique. On peut le comparer à un électrolyte concentré et visqueux subissant la fusion pâteuse. Du point de vue des liaisons chimiques, nous avons montré que les forces cation-dipôle jouent un rôle important à côté des forces de Van der Waals pour les molécules d'eau et des forces électrostatiques pour les cations. Du point de vue structural, nous avons été amenés à admettre que les molécules et les cations occupent certains sites définis de

la structure et subissent des sauts d'un site à l'autre à des fréquences que nous avons pu évaluer. Le temps de transit d'un site à l'autre doit être faible en comparaison du temps durant lequel la molécule ou le cation vibre sans changement de position du centre de gravité. Du point de vue minéralogique, la mobilité respective des cations  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Na}^+$  permet de suggérer une explication possible de la constance relative du rapport  $\frac{\text{Ca}}{\text{Na}}$  dans les chabasies naturelles.

Au passage, la résonance magnétique nucléaire des protons dans les zéolites a permis de mettre en évidence un profil de raie de résonance d'un type nouveau que nous avons pu interpréter par une méthode statistique. Une nouvelle technique d'étude de certains équilibres chimiques et isotopiques a été décrite dans le cas des mélanges qui peuvent être adsorbés dans un cristal de zéolite.

## BIBLIOGRAPHIE

- ANDREW, E. R. et EADES, R. G. (1953). — *Proc. r. Soc.*, sér. A, G. B., 218, 537.
- AVERBUCH, P., DUCROS, P. et PARÉ, X. (1960). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 250, 322.
- AYANT, Y. (1955). — *J. Phys. Radium*, Fr., 16, 411.
- BADER, E. (1940). — *Zbl. Min. Geol. Pal.*, Abt. A, 96.
- BARNARD, R. D. et SKINNER, S. M. (1959). — *Bull. amer. phys. Soc.*, sér. II, 4, n° 7.
- BARRER, R. M. (1938). — *Proc. r. Soc.*, sér. A, G. B., 167, 392.
- BARRER, R. M. (1941). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 37, 590.
- BARRER, R. M. (1944, a). — *Annu. Rep. Progr. Chem.*, G. B., 41, 31.
- BARRER, R. M. (1944, b). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 40, 374.
- BARRER, R. M. (1949). — *Quart. Rev.*, G. B., 3, 293.
- BARRER, R. M. (1950). — *J. Chem. Soc.*, G. B., 2342.
- BARRER, R. M. (1951, a). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 826 et 837.
- BARRER, R. M. (1951, b). — *Diffusion in and through solids*, Cambridge University Press, 101.
- BARRER, R. M. (1954). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 50, 852 et 989.
- BARRER, R. M. et BRATT, G. C. (1959). — *J. Phys. Chem. Solids*, 12, 130, 146 et 154.
- BARRER, R. M. et BROOK, D. W. (1953). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 49, 940 et 1049.
- BARRER, R. M., BUSER, W. et GRUTTER, W. F. (1956). — *Helv. chim. Acta*, 39, 518.
- BARRER, R. M. et JOST, W. (1949). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 45, 928.
- BARRER, R. M. et LANGLEY, D. A. (1958). — *J. chem. Soc.*, G. B., 3804.
- BARRER, R. M. et MEIER, W. M. (1958). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 54, 1074.
- BARRER, R. M. et SAMMON, D. C. (1955). — *J. Chem. Soc.*, G. B., 2838.
- BEATTIE, I. R. (1953). — *Nature*, G. B., 172, 999.
- BEATTIE, I. R. (1954). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 50, 581.
- BEATTIE, I. R. (1955). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 51, 712.
- BEUTELL, A. et BLASCHKE, K. (1915). — *Zbl. Min.*, 4, 142 et 195. (*Mineral. Abst.*, 1, 153.)
- BLOCH, F. (1946). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 70, 460.
- BLOCH, F. (1953). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 89, 728.
- BLOCH, F. (1956). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 102, 104.
- BLOCH, F. (1957). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 105, 1206.
- BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E. M. et POUND, R. V. (1948). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 73, 679.
- BRECK, D. W., EVERSOLE, W. G., MILTON, R. M., REED, T. B. et THOMAS, T. L. (1956). — *J. amer. chem. Soc.*, 78, 5963 et 5972.
- COLE, R. H. et COLE, K. S. (1941). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 9, 341.
- DAMOUR (1858). — *Ann. Chim. Phys.*, 53, 454.
- DEBYE, P. (1929). — *Polar Molecules*, New York.
- DENT, L. S. et SMITH, J. V. (1958). — *Nature*, G. B., 181, 1794.
- DRYDEN, J. S. et WADSLEY, A. D. (1958). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 54, 1574.
- DUCROS, P. (1958, a). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 246, 934.
- DUCROS, P. (1958, b). — *Arch. Sci.*, Suisse, 11, 31.
- DUCROS, P. (1959). — *Arch. Sci.*, Suisse, 12, 73.
- DUCROS, P. et RIMSKY, A. (1960). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, XXXI.
- DUVAL, C. et LECOMTE, J. (1954). — *J. Chim. phys. Phys. Chim. biol.*, 50, C 53.
- EICHORN (1858). — *An. Phys. Chem.*, 105, 130.
- FRIEDEL, G. (1896). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 19, 363.

- GARDEN, L. A. (1956). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 52, 1397.
- GLEMSE, O. (1938). — *Z. Elektrochem. Ang. Phys. chem.*, 44, 341.
- GLEMSE, O. (1941). — *Naturwissenschaften*, Dtsch., 29, 769.
- GLEMSE, O. (1944). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 252, 305.
- GRÜNER (1928). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 68, 363.
- GÜNTHER-SCHULZE, A. (1941). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., 89, 168.
- GUTOWSKY, H. S. et PAKE, G. E. (1950). — *J. Chem. Phys.*, U. S. A., 18, 162.
- HAHN, E. L. (1950). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 80, 580.
- HARTWIG, W. (1928). — *Žbl. Min.*, A 11, 380.
- HEROUX, L. (1958). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., 29, n° 12, 1639.
- HEY, M. H. (1930). — *Mineral Mag.*, G. B., 22, 422.
- HEY, M. H. (1935). — *Mineral Mag.*, G. B., 24, 99.
- HEY, M. H. (1936). — *Philos. Mag.*, G. B., 22, 492.
- HOGFELDT (1951). — *Acta chem. Scand.*, 5, 1400.
- KINGTON, G. L. (1956). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 52, 475.
- KINGTON, G. L., GARDEN, L. A. et LAING, W. (1955). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 51, 1558.
- KINGTON, G. L. et LAING, W. (1955). — *Trans. Faraday Soc.*, G. B., 51, 287.
- KIRIYAMA, R., IBAMOTO, H., KOIZUMI, M. et KITAGAKI, R. (1955). — *Mineral. J. (Mineral. Soc. Jap.)*, 1, n° 5, 313.
- KOIZUMI, M. (1953). — *Mineral. J. (Mineral. Soc. Jap.)*, 1, 36.
- KOIZUMI, M. et KIRIYAMA, R. (1953). — *Sci. Rep. Osaka, Jap.*, 2, 67.
- KUBO, R. et TOMITA, K. (1954). — *J. phys. Soc. Jap.*, 9, 888.
- LOUISFERT, J. (1947). — *J. Phys. Radium*, Fr., 8, 21.
- MALLARD (1882). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 5, 255.
- MARGENAU, H. et MURPHY, G. M. (1943). — *The mathematics of physics and Chemistry*, New York, 108.
- MULLER, F. H. et SCHMELZER, C. (1951). — *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*.
- NORBERG, R. E. (1952). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 86, 745.
- NOWACKI, W., KOYAMA, H. et MLADECK, M. H. (1958). — *Experientia*, Suisse, 11, n° 14, 396.
- PAKE, G. E. (1948). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 16, 327.
- PASSERINI (1935). — *Gazz. chim. ital.*, 65, 534.
- PEMSLER, P. (1954). — Thèse de doctorat Université New York (Diss. Abst. (1958) 6, 2005).
- PERIA, W. (1958). — *Bull. amer. phys. Soc.*, 3, sér. II, 230.
- POWLES, J. G. (1953). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 21, n° 4, 633.
- RABINOWITSCH, H. E. et WOOD, W. C. (1933). — *Z. Elektrochem.*, Dtsch., 39, 562.
- STEVENS, J. M., VAN AMERONGEN, C. et VOLGER, J. (1955). — *Z. phys. chem.*, Dtsch., 3, 382.
- STUART, M. R. (1955). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., 26, 1399.
- TAYLOR, W. H. (1934). — *Proc. r. Soc.*, G. B., 145, 80.
- TISELIUS, E. G. (1934, a). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., A 168, 248.
- TISELIUS, E. G. (1934, b). — *Z. phys. Chem.*, Dtsch., A 168, 425.
- TISELIUS, E. G. (1936). — *J. Phys. chem.*, U. S. A., 40, 40 et 223.
- UNION CARBIDE AND CARBON CORP. (1956). — Brevet d'invention U. S. A. n° 2882243, France n° 1.117.776.
- VAN VLECK, J. H. (1948). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 74, 1168.
- VOLGER, J., STEVENS, J. M. et VAN AMERONGEN, C. (1955). — *Philips Res. Rep.*, Netherl., 10, 260.
- WAGNER, K. W. (1913, a). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 40, 817.
- WAGNER, K. W. (1913, b). — *E. T. Z.*, 45, 1279.
- WAY, J. T. (1850). — *J. r. Ag. Soc.*, 11, 313.
- WEIGEL, O. (1923). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 58, 183.
- WENDEN, H. E. (1957). — *Amer. Mineral.*, 42, 859.
- WETZLAR (1938). — *Z. angew. Min.*, Dtsch., 1, 125.
- WOOD, W. C. (1934). — *Dissert. Univ.*, Göttingen, 6.
- WYART, J. (1933). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 56, 81.
- YAGER, W. A. (1936). — *Physics*, 7, 434.



## La formation des « minéralisateurs » et des fluides juvénils

PAR P. LAFFITTE,  
B. R. G. M., Paris.

**Sommaire.** — Les réactions de granitisation et de métamorphisme, de même que la cristallisation de magmas silicatés libèrent des minéralisateurs.

La transposition à des phénomènes géologiques de l'étude physico-chimique de cette libération indique que, dans le cas d'un système clos, il y a identité entre les phases fluides libérées par métamorphisme et par magmatisme rhéomorphique. Par contre, dans le cas de systèmes ouverts les phénomènes de distillation sélective et leurs modalités ne seront pas les mêmes dans les deux hypothèses.

Dans les filons hydrothermaux l'étude montre que les dépôts sont liés à des chutes de pression et certaines corrosions à des chutes de température. L'auteur insiste à nouveau sur l'importance fondamentale des variations de pression.

On sait depuis longtemps qu'il existe une corrélation entre les gîtes minéraux et l'action de certains fluides ou de substances appelées « minéralisateurs ». Comment et pourquoi les minéralisateurs se rassemblent-ils ?

### I. — FORMATION DE MINÉRALISATEURS LORS DU MÉTAMORPHISME OU DE LA GRANITISATION.

La plupart des réactions de métamorphisme croissant et certaines réactions de granitisation favorisent la disparition de minéraux tels que chlorites, carbonates, épidotes, biotites, amphiboles, etc., et par voie de conséquence une diminution de la teneur en  $H_2O$  et  $CO_2$  ; les éléments et ions qui présentent une grande affinité pour une phase fluide aqueuse auront tendance à suivre les ions  $(OH)$  et  $(CO_3)$  lors de la réorganisation des réseaux cristallins.

La solubilité aisée des halogénures, sulfures, sulfates, borates laisse prévoir leur tendance à suivre le sort de  $H_2O$  et  $CO_2$ , « minéralisateurs » de base. Préciser cette tendance directement à partir de données cristallographiques nécessiterait que l'on puisse comparer les états énergétiques correspondant par exemple à  $(Cl)^-$  en solution et  $(Cl)^-$  dans un mica en fonction des concentrations

respectives en chlore dans les phases en présence, et des divers autres facteurs thermodynamiques.

On peut aussi employer une voie indirecte, en imaginant une évolution fictive constamment réversible entre l'état initial et l'état final.

Admettons un apport de chaleur conduisant à une *fusion*, suivi d'un départ de chaleur conduisant à une *cristallisation liée à une ébullition rétrograde*.

Si l'état initial et l'état final sont tous deux des états d'équilibre, l'état final ne dépend pas des états intermédiaires : la composition chimique de la phase fluide résultant de l'expulsion des ions  $(OH)$ ,  $(CO_3)$ ,  $(Cl)$ ,  $(Pb)$ , etc..., des réseaux en cours de réorganisation métamorphique, est donc la même que celle de la phase fluide qui se serait formée si la roche avait été globalement fondue puis soumise à cristallisation et ébullition rétrograde.

La figure 1 et sa légende précisent cette correspondance entre les deux évolutions (métamorphisme et magmatisme).

Même si les états d'équilibre ne sont pas atteints, comme les transformations métamorphiques tendent à rapprocher d'un état d'équilibre, nous connaissons la tendance ; l'étude des minéraux métastables permettra de préciser quels sont les ions qui restent indûment bloqués dans les roches. Notons, à cet égard, que les enclaves

de laves non granitisées peuvent être considérées comme des témoins métastables qui, non seulement ont conservé des ions indûment bloqués dans les chaînes ou réseaux silicium-oxygène, mais qui ont absorbé des compléments de minéralisateurs (cf. Roques, 1959).

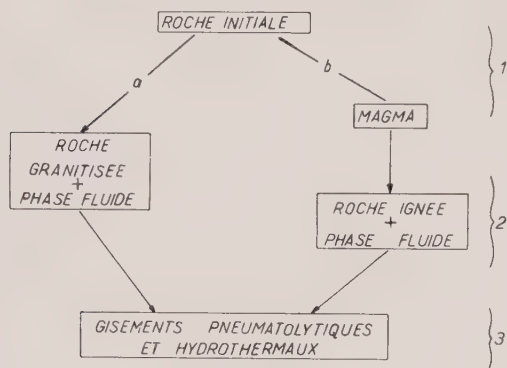


FIG. 1. — Correspondance entre les deux évolutions (métamorphisme et magmatisme). 1 : apports (chimiques et thermiques) ; a) apport thermique faible : granitisation ; b) apport thermique important : injection et fusion, puis cristallisation. — 2 : ségrégation de la phase fluide. — 3 : réactions entre fluide et éponges et dépôts.

## II. — FORMATION DES MINÉRALISATEURS LORS DE LA CRISTALLISATION D'UN MAGMA.

Nous avons vu que l'étude des minéralisateurs formés par métamorphisme était précisée par la connaissance de l'évolution d'un magma, ce qui augmente encore l'intérêt de l'étude des bains de silicates fondus.

Les études de Bowen, Kennedy, Wyart et d'autres chercheurs ont montré que quelles que soient les conditions de pression, un bain de silicates fondus du type olivine, albite ou quartz ne peut contenir que quelques pour cents d'eau, et réciproquement : la lacune de miscibilité entre la phase fluide silicatée et phase aqueuse couvre plus de 80 % du champ des teneurs. (Dans tout ce qui suit, nous disjoignons des silicates, le cas des silicates alcalins que nous groupons avec les sels).

\*  
\*  
\*

A) Rappelons brièvement l'évolution de la cristallisation des mélanges de corps de volatilité différente :

## Cristallisation d'un mélange binaire silicate-eau.

Des diagrammes permettent de suivre aisément l'évolution à pression constante d'un mélange binaire silicate- $H_2O$  dans le cas d'un système clos (Nicolaev, 1953 ; Laffitte, 1957) (fig. 2).

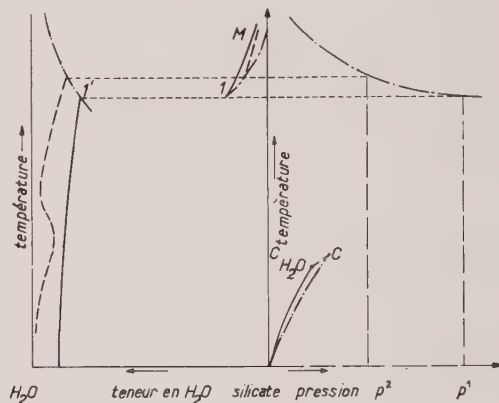


FIG. 2. — Diagramme binaire silicate- $H_2O$ .

À droite, diagramme. Pression-température indiquant les domaines de stabilité des diverses phases.

À gauche, diagramme teneurs-température permettant de suivre l'évolution à pression constante.

— En trait plein, évolution du mélange à la pression  $P_1$ .

— M-I. Cristallisation de silicate.

— 1-1'. Cristallisation de silicate et apparition de la phase volatile. Il y a trois phases en équilibre (silicate-bain 1-phase volatile 1').

— Au cours du refroidissement à pression constante, il y a dépôt de silicate à partir de la phase volatile.

— En tirets, évolution du mélange à la pression  $P_2$ .

— Au cours du refroidissement, on note qu'à des températures voisines des températures critiques, le fluide volatil peut dissoudre à nouveau du silicate.

À droite, en traits pleins, la courbe d'équilibre entre trois phases en fonction de la température et de la pression, et la courbe critique triphasée (liquide aqueux, gaz aqueux, silicate).

La courbe  $C_{H_2O}$ -C est le lieu des points critiques pour diverses concentrations en silicate dans  $H_2O$ .

Au cours du refroidissement, le bain commence à déposer les silicates et corrélativement s'enrichit en eau. Cette phase est suivie par une période au cours de laquelle il y a simultanément cristallisation de silicate et apparition d'une deuxième phase fluide aqueuse, la composition et la température du bain restant constantes. C'est le phénomène d'ébullition rétrograde à pression constante qui se poursuit jusqu'à la disparition totale du liquide silicaté. Au

cours du refroidissement, nous aurons ensuite (fig. 2 et 3) :

a) aux fortes pressions  $P_1$  (de l'ordre de  $1\,000\text{ kg/cm}^2$  ou plus) : léger dépôt continu de silicate à partir de la phase aqueuse ;

b) aux pressions moyennes  $P_2$  supérieures à la pression critique, par exemple  $400$  ou  $500\text{ kg/cm}^2$  : léger dépôt, puis mise en solution de silicates aux températures légèrement supérieures à la température critique ; enfin nouveau dépôt ;

c) aux pressions inférieures à la pression critique, dépôt de silicates, puis condensation de la vapeur avec possibilité de mise en solution, puis dépôt au cours du refroidissement.

Dans la zone de température  $500^\circ\text{C}$  à  $200^\circ\text{C}$  et de pression  $600$  à  $200\text{ kg/cm}^2$ , conditions habituellement considérées en métallogénie, la surface de solubilité limite eau-silicate (fig. 3) présente une forme particulière dont l'étude est très instructive pour les transformations où la pression et la température varient. Dans cette zone, **les évolutions avec chute de pression prépondérante (courbes proches des isothermes) provoquent des dépôts ; les évolutions avec chute de température prépondérante peuvent provoquer des corrosions.** Ceci souligne à nouveau l'importance des variations de pression en métallogénie hydrothermale déjà notée lors d'une publication antérieure (Laffitte, 1958). En outre, comme le régime thermique des fluides dépend essentiellement de leur débit (Laffitte, 1958), des épisodes successifs d'une même venue hydrothermale à débits différents pourront correspondre à des *phases de dépôts* et de *corrosion*. Une simple modification du régime de circulation, conséquence par exemple d'une colmatation de fissures en aval, peut donc transformer un régime de dépôt en un régime de corrosion. D'où une explication simple de phase corrosive au cours du processus de formation des *rubanements* filoniens : le dépôt de diverses substances, en particulier silice, en un point d'un filon hydrothermal en cours de formation, provoque une certaine colmatation, donc une augmentation des pertes de charges du fluide circulant ; la conséquence en est une baisse de pression en amont de la zone de dépôt colmatant et une augmentation de la pression en aval. La moindre pulsation tectonique, voire même un micro-séisme, provoque une réouverture donc un brutal changement de régime des pressions, puis le dépôt et la colmatation reprennent. A l'amont de cette zone de colmatation et réouverture, les variations rythmiques de pression provoquent

des dépôts rubanés ; il n'y a donc pas lieu de faire intervenir des venues hydrothermales successives de compositions chimiques différentes.

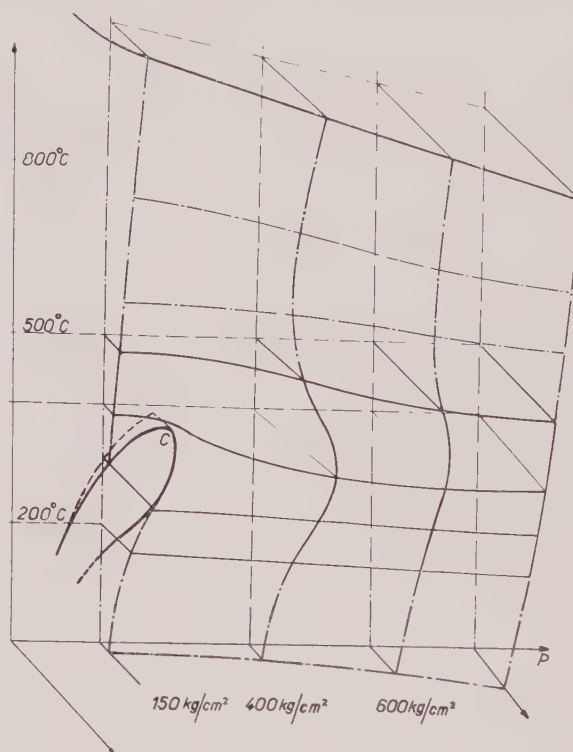


Fig. 3. — Diagramme montrant, en fonction de la pression et de la température, la surface de solubilité maximum de silicate dans  $\text{H}_2\text{O}$ .

C = point critique du mélange  $\text{H}_2\text{O}$ -silicate. La surface de solubilité maximum comporte une discontinuité aux pressions et températures situées en dessous de celles correspondant à C. Cette discontinuité correspond à l'existence de deux phases : la solubilité dans la phase gazeuse est plus faible. Au-dessus de la pression critique, on constate qu'un refroidissement de  $500$  à  $200^\circ$  provoque une augmentation suivie d'une diminution de solubilité (courbes isobares sur la surface). Une diminution de pression provoque toujours une chute de solubilité.

#### Évolution à pression constante d'un mélange ternaire : $\text{H}_2\text{O}$ -silicate-sel ionique.

L'étude d'un simple mélange binaire risque de ne pas être suffisante, même pour donner un schéma approximatif de l'évolution du magma réel.

Les mélanges ternaires qui comportent soit deux corps silicatés (par exemple  $\text{H}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{NaAl} - \text{Si}_3\text{O}_8$ ) soit deux corps volatils ( $\text{H}_2\text{O} -$



CO<sub>2</sub>-silicate)<sup>(1)</sup> présentent toujours de très grandes analogies avec le mélange binaire déjà étudié (cristallisation et ébullition rétrograde).

Il est intéressant d'examiner plus en détail le cas d'un mélange ternaire composé de H<sub>2</sub>O, d'un silicate et d'un corps de volatilité intermédiaire entre celle de H<sub>2</sub>O et du silicate. Notons qu'un tel corps sera souvent un cristal ionique (par exemple un halogénure). Nous le qualifierons ci-dessous de sel.

a) S'il n'y a pas miscibilité totale entre le sel et le silicate fondu, le magma cristallise avec ébullition rétrograde. A la différence d'un mélange binaire H<sub>2</sub>O-silicate, la composition des deux phases fluides n'est pas constante. Ces phases s'enrichissent en sel. Si H<sub>2</sub>O et le sel ne présentent pas de lacune de miscibilité (ce qui par exemple est le cas à haute pression pour ClNa), au cours de la cristallisation du silicate tout le sel passe dans la phase aqueuse. S'il y a une lacune de miscibilité entre le sel et H<sub>2</sub>O, une troisième phase fluide de sel fondu se sépare et peut cristalliser.

La fin du processus dépend des conditions de pression comme dans le cas du mélange binaire ; les modalités de dépôts et de remises en solution sont évidemment plus complexes.

b) Si le sel ne présente de lacune de miscibilité ni avec le silicate fondu ni avec H<sub>2</sub>O, les phénomènes peuvent être différents. Un diagramme triangulaire (fig. 4) permet de suivre l'évolution de la composition chimique des diverses phases en présence<sup>(2)</sup>. La lacune de miscibilité apparaît sur le diagramme comme une zone limitée par une courbe qui ne coupe que le côté H<sub>2</sub>O-silicate (A pression plus basse, le domaine de la lacune s'accroît et la courbe limite peut par exemple recouper les autres côtés du triangle).

Les phénomènes seront différents selon les teneurs initiales respectives du bain silicaté en H<sub>2</sub>O et en sel : si la teneur en sel n'est pas très forte (zone I), il y a cristallisation de silicate, puis ébullition rétrograde. La phase fluide volatile et la phase fluide silicatée s'enrichissent en sel. L'ébullition rétrograde aboutit à une phase fluide unique dont la composition correspond au point 2. Cette phase fluide peut, par refroidi-

disement ou chute de pression, laisser cristalliser ensuite du silicate, puis éventuellement un eutectique sel-silicate.

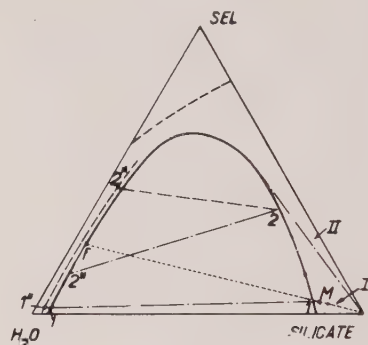


FIG. 4. — Diagramme ternaire H<sub>2</sub>O-silicate-sel.

La cristallisation du bain de composition M s'effectue de la façon suivante :

— Dépôt de silicate. La composition du bain passe de M à l.

— Dépôt de silicate et ébullition rétrograde. La composition du bain suit la ligne 1.2.f. La composition de la phase volatile passe de 1' à 2' et à f. (Les phases [1-1'-silicate] ; [2-2'-silicate] ; etc... sont en équilibre). Après le point f si l'on refroidit, la phase fluide unique laisse déposer du silicate.

Si le système n'est pas clos, la phase volatile peut s'échapper. La composition chimique des fluides émis varie de 1'' à 2''. La composition du bain et de la phase volatile ne viennent plus se rejoindre en f.

Si la composition chimique initiale correspond à la zone II (très peu d'eau et beaucoup de sel), il y a cristallisation de silicate, puis cristallisation d'eutectique sel silicate et la phase finale sera essentiellement aqueuse. Dans ce cas, il n'y a pas ébullition rétrograde.

\*  
\*  
\*

B) La transposition à des phénomènes géologiques réels nécessite quelques remarques. Sauf le cas, peu vraisemblable, d'un magma contenant très peu d'eau et une grande quantité d'un sel entièrement miscible avec les silicates fondus et avec l'eau<sup>(1)</sup>, le phénomène d'ébullition rétrograde à la pression considérée accompagnera la cristallisation du bain silicaté.

(1) Nous ne revenons pas ici sur l'excellente étude correspondant à la séparation en deux phases fluides (phase aqueuse et phase carbonique) aux températures de l'ordre de 300° [Khitarov, N. I. et Malinin, S. D., 1958].

(2) Notre figure correspond au cas de H<sub>2</sub>O supercritique. Pour le cas de conditions sous-critiques, voir par exemple Nicolaev (1953).

(1) Nota. Si le sel n'était pas entièrement miscible avec l'eau, le phénomène serait analogue à celui de H<sub>2</sub>O + 2 silicates, c'est-à-dire cristallisation de silicate, puis ébullition rétrograde avec changement de composition, enfin ébullition rétrograde avec dépôt d'un eutectique.

L'évolution envisagée en A et B correspond aux systèmes clos de petite dimension. Dans la nature, compte tenu de la faible vitesse de refroidissement pour les roches qui ne viennent pas s'épancher en surface, la phase fluide volatile, nettement plus légère que le bain silicaté, se rassemble dans la partie supérieure du réservoir magmatique. En outre, sa viscosité étant nettement plus faible, la paroi du réservoir pourra souvent être relativement perméable à son égard et le système pourra se comporter comme un système ouvert.

Dans le cas des mélanges binaires, la composition des diverses phases restant constantes, on peut admettre que tout se passe comme si l'on remplaçait la pression  $P$  envisagée précédemment par une pression  $p$  inférieure.

Les diverses phases (cf. *supra* § Aa, Ab, Ac) de dépôt et corrosion se produisent au contact de la phase volatile, éventuellement compliquées par des réactions avec les roches encaissantes.

Dans le cas de mélanges ternaires, il peut y avoir, par suite de la pression partielle plus faible de la phase volatile, modification du domaine de lacune de miscibilité (par exemple la miscibilité totale sel- $H_2O$  peut disparaître).

Même si tel n'est pas le cas, nous aurons toujours une variation de composition chimique des phases. Le fluide dégagé s'enrichit progressivement en sel ; par suite du départ du fluide initial, un fractionnement par distillation sélective se produit. Ainsi (fig. 4) au lieu d'avoir la phase volatile dont la composition initiale  $1'$  évolue vers la composition  $f$ , nous aurons une phase volatile de composition initiale  $1''$  qui s'échappe ;

le bain de composition  $2$  au lieu d'être en équilibre avec  $2'$  laisse dégager un fluide de composition  $2''$ .

\* \* \*

Il convient de souligner que l'existence d'un tel fractionnement supprime l'identité entre minéralisateurs résultant de l'action du métamorphisme ou de la granitisation et minéralisateurs résultant de l'ébullition rétrograde d'un magma. Dans le premier cas, ce sont les ions dont le potentiel chimique au sein des phases cristallines devient en premier lieu trop élevé qui disparaissent les premiers. Dans le deuxième cas, ce sont les substances les plus volatiles et les moins liées chimiquement au bain. Il y a une certaine corrélation entre ces groupes, mais non identité.

En outre, la ségrégation des minéralisateurs s'effectue par un processus bien différent dans le cas du métamorphisme : il n'y a pas rassemblement *absolu* au sommet d'un réservoir magmatique, mais rassemblement qui s'effectue à l'aide des éventuels réseaux de fissures avec tendance à aller vers le haut. A cet égard, l'étude de la géométrie des coupoles granitiques et des minéralisateurs qui y sont encore situés peut donner quelques arguments en faveur d'une des hypothèses.

Ceci souligne à nouveau, s'il en était besoin, que les théories qui font intervenir essentiellement les notions d'équilibre thermodynamique sans donner à la cinétique, donc à la chronologie, la place essentielle conduisent à des simplifications outrancières.

## BIBLIOGRAPHIE

- KHITAROV, N. I. et MALININ, S. D. (1958). — *Geokhimiya*, S. S. S. R., n° 7, 678.
- LAFFITTE, P. (1957). — *Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes métallifères*, Masson, Paris, p. 230.
- LAFFITTE, P. (1958). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 296, 2148.
- NICOLAEV (1953). — *Osnovnye problemy b outchenii o magmatogennykh roudnykh mestorozhdeniakh*, *Geolizd.*, Moscou, p. 93-120.
- ROQUES (1959). — Communication orale.

## Un arséniate de calcium et de magnésium, isomorphe de la $\beta$ rosélite

PAR P. BARIAND ET P. HERPIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne.

**Sommaire.** — La découverte en 1955 d'un arséniate de calcium et de magnésium dans la mine de Talmessi près d'Anarak, Iran central permet de définir cette nouvelle espèce minérale comme un isomorphe de la  $\beta$  rosélite décrite par Frondel en 1954. Les paramètres identiques de ces deux minéraux sont donnés et leur formule précisée.

La mine de Talmessi située à 35 km à l'Ouest du village d'Anarak (Iran central) est connue depuis longtemps. On y a exploité le cuivre, le nickel, le cobalt de 1936 à 1957.

La minéralisation affecte les fractures d'un porphyre dioritique. Les espèces y sont très variées. A noter l'abondance des arséniures : nickeline, algodonite, domeykite. Une grosse partie du minerai est constituée de cuivre natif et de chalcocite orthorhombique. Les phénomènes de céméntation semblent donc avoir pris une part importante à la genèse du gîte, situé d'ailleurs dans une zone accidentée en climat semi-désertique. Les espèces oxydées rares y présentent un développement exceptionnel. Citons la lavendulanite, la connichalcite, l'annabergite, l'érythrite, enfin l'uranospinite.

De très petits cristaux vert pâle (découverts en 1955) en relation avec des arséniates (connichalcite, annabergite) et des carbonates (aragonite, dolomie) se présentent sous forme d'agregats constituant des filonnets de quelques millimètres d'épaisseur. Les cristaux isolés (inférieurs à  $1/10^e$  de millimètre) sont de petits prismes obliques et incolores aux faces bien réfléchissantes. Un cliché de Debye-Scherrer de ce minéral s'est montré semblable à celui de la  $\beta$  rosélite signalée par Frondel en 1954 à Schneeberg.

Nous avons étudié successivement des cristaux

de  $\beta$  rosélite (associés à la safflorite) provenant de Coquimbo, Serena Cerro Grande au Chili, puis de Bou-Azzer au Maroc où le minéral accompagné d'érythrite se rencontre dans des cavités géodiques du quartz. Les cristaux à clivage parfait s'y groupent en masses de couleur saumon, arrondies hérissées de pointements.

### Propriétés physiques.

L'identité parfaite des diagrammes de poudre, des cristaux tournants, et des clichés de Weissenberg de la  $\beta$  rosélite et du minéral d'Iran, permet de déterminer la maille triclinique commune à ces deux minéraux.

$$\begin{array}{ll} a = 5,89 \text{ \AA} & \alpha = 112^{\circ}38' \\ b = 7,69 \text{ \AA} & \beta = 70^{\circ}49' \\ c = 5,56 \text{ \AA} & \gamma = 119^{\circ}25' \end{array} \quad V = 199,1 \text{ \AA}^3$$

A l'aide des paramètres de cette maille, nous avons calculé les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  ce qui a permis d'indexer les principales raies du diagramme de poudre dont les  $d$  expérimentaux figurent dans la première colonne. Dans la partie droite du tableau ci-dessous figurent les résultats obtenus par Frondel.



TABLEAU I.

## Diagramme de poudre.

(procédé Seeman-Bohlin, par transmission).

$\beta$ Rosélite (Bou-Azzer, Maroc) Talmessite (Talmessi, Iran)				$\beta$ Rosélite Frondel	
$d_{hkl}$ calculé	$hkl$	$d_{hkl}$ mesuré	Inten- sité	$d_{hkl}$ mesuré	I
6,445	010	6,43	5	6,40	2
5,161	010	5,15	1	5,66	1
5,055	001	5,06	8	5,12	3
5,052	100	5,03	6	4,68	1
4,64	111	4,61			
3,938	101	3,94	4	3,98	4
3,621	121	3,57	8	3,59	6
3,540	011				
3,538	110				
3,449	120	3,44	7	3,38	3
3,298	101	3,29	1		
3,222	020	3,19	7	3,22	4
3,130	021	3,10	10		
3,06	111	3,07	10	3,08	9
2,83	111	2,82	7		
2,78	210	2,77	9	2,75	10
2,77	221				
2,76	111				
2,61	122	2,60	5	2,61	2
2,60	012				
2,58	220	2,57	5		
2,52	200	2,52	3	2,52	1
2,436	102	2,44	5	2,45	1
2,435	021				
2,421	121				
2,320	222	2,32	2	2,33	1
2,318	022	2,30	2		
2,314	120				
2,302	121				
2,170	211	2,16	1	1	
2,162	012				
2,148	030				
2,132	230	2,13	1	2,13	1
2,075	210	2,06	4	2,08	2
2,044	112	2,03	3		
2,018	121	2,02	1	2,02	1
1,993	112	2,00	4		
1,984	112				
1,965	202	1,96	1		
1,958	211				
1,889	141	1,88	6	1,89	4
1,885	131				
1,884	211				
1,862	032	1,85	4	1,87	1

$\beta$ Rosélite (Bou-Azzer, Maroc) Talmessite (Talmessi, Iran)				$\beta$ Rosélite Frondel	
$d_{hkl}$ calculé	$hkl$	$d_{hkl}$ mesuré	Inten- sité	$d_{hkl}$ mesuré	I
1,828	113	1,82	3		
1,822	221				
1,814	122				
1,81	242				
1,80	031	1,79	3		
1,779	022				
1,769	140	1,77	4		
1,765	220				
1,725	240	1,71	7	1,71	4
1,72	330				
1,69	003				
1,687	300	1,69	6	1,70	3
1,649	202				
	212	1,656	1	1,60	1

La densité mesurée à la balance de Westphall (par immersion dans la liqueur de Clerici) est  $d = 3,574$  pour la  $\beta$  rosélite, et  $d = 3,421$  g/cm<sup>3</sup>, pour le minéral d'Iran. Si l'on adopte, la formule générale expliquée plus loin :  $\text{Ca}_2^{+2} (\text{R}^{+2}) \text{H}_2 (\text{AsO}_4)_2 (\text{OH})_2$  qui est compatible avec le groupe de symétrie  $P_1$ , les densités calculées sont respectivement  $d = 3,597$  g/cm<sup>3</sup> et  $d = 3,491$  g/cm<sup>3</sup>, et en bon accord avec les valeurs mesurées.

## Propriétés optiques.

$\beta$  rosélite : biaxe négatif,  $n_g$  1,73,  $n_p$  1,695, pléochroïsme rose, rose pale, incolore ; minéral d'Iran : biaxe négatif,  $n_g$  1,69,  $n_p$  1,680, incolore.

## Étude de la déshydratation.

Une courbe thermogravimétrique sur 599 milligrammes de  $\beta$  rosélite montre un départ d'eau vers 500° qui peut être attribué à des hydroxyles dans la structure, plutôt qu'à de l'eau de cristallisation comme l'indiquait la formule donnée par Frondel en 1955  $(\text{Mg}, \text{Co}) \text{Ca}_2 (\text{AsO}_4)_2 2\text{H}_2\text{O}$ .

De même on observe sur la courbe thermogravimétrique du minéral d'Iran, un départ d'eau à 450°, résultat obtenu sur 367 mg du produit hydraté.

Ceci se rapprocherait des considérations faites

par Jakhontova et Sidorenko à propos de l'arséniate belovite  $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH}, \text{F})_2$ , qui appartient à la série monoclinique de la rosélite, où ils trouvaient un départ d'eau vers 500°. Nous avons constaté également sur une courbe thermogravimétrique (695 mg de produit hydraté de rosélite), une perte d'eau vers 500°.

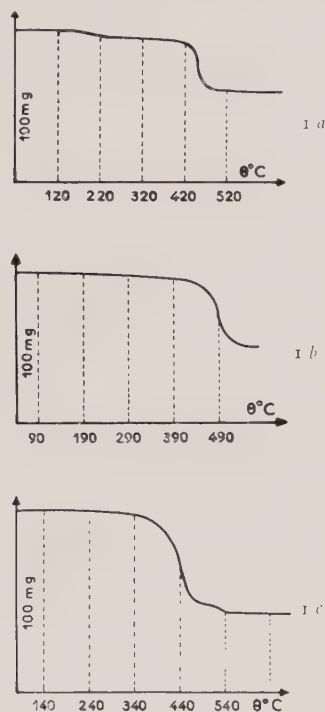


FIG. 1. — Courbes thermopondérales. *a* :  $\beta$ -rosélite (Bou-Azzer, Maroc). Prise : 599 mg, vitesse de chauffe : 100°/h ; *b* : talmessite (Talmessi, Iran). Prise : 367 mg, vitesse de chauffe : 100°/h ; *c* : rosélite (Bou-Azzer, Maroc). Prise 695 mg, vitesse de chauffe : 100°/h.

### Composition chimique.

Une analyse chimique de la  $\beta$  rosélite de Bou-Azzer a donné les résultats suivants sur le minéral déshydraté.

$\text{As}_2\text{O}_5 = 55,9$	As 1,92
$\text{CaO} = 27,3$	Ca 1,92
$\text{CoO} = 8,6$	Co 0,45
$\text{MgO} = 8,6$	Mg 0,84
	$\text{H}_2$ 1,78
	O 9,79

A partir de cette composition chimique centésimale il est facile de dénombrer les différents atomes de la maille cristalline.

L'analyse de Frondel donne :

$\text{As}_2\text{O}_5 = 49,66$	As 1,91
$\text{CaO} = 26,29$	Ca 2,08
$\text{CoO} = 13,28$	Co 0,78
$\text{MgO} = 0,92$	Mg 0,20
$\text{NiO} = 1,43$	Ni 0,08
$\text{FeO} = 0,32$	Fe 0,02
$\text{H}_2\text{O} = 8,41$	$\text{H}_2$ 2,07
	O 9,92

On peut remarquer que la maille comporte 10 atomes d'oxygène, d'autre part la somme de tous les cations bivalents y compris l'hydrogène semble constante et égale à 5.

Il semble alors que l'on pourrait écrire la formule de la  $\beta$  rosélite :



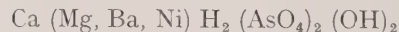
Quant au minéral d'Iran, l'analyse chimique faite sur 300 mg donne :

$\text{As}_2\text{O}_5 = 47,7$	As 1,80
$\text{CaO} = 29,5$	Ca 2,20
$\text{MgO} = 7,5$	Mg 0,85
$\text{BaO} = 3,2$	Ba 0,09
$\text{NiO} = 0,8$	Ni 0,05
$\text{H}_2\text{O} = 6,70$	$\text{H}_2$ 1,61
	O 9,39

Cette analyse est moins précise que celle de la  $\beta$  rosélite, un déficit en arsenic et un léger excès de calcium peuvent être expliqués dans une certaine mesure par l'association du minéral avec des carbonates, tel l'aragonite.

D'autre part, la somme des poids des oxydes déterminés n'est que de 95,4 mais la quantité de cristaux dont nous disposons ne nous a pas permis d'effectuer d'autres analyses plus complètes. S'il nous est possible de récolter d'autres spécimens de ce minéral nous ne manquerons pas d'effectuer d'autres analyses afin de préciser la composition chimique.

Par analogie avec la  $\beta$  rosélite la formule pourrait s'écrire :



Nous proposons pour ce minéral jusqu'ici non signalé le nom de talmessite (de la mine de Talmessi, Anarak, Iran). Cet arséniate isomorphe de la  $\beta$  rosélite semble indiquer qu'il existerait une série de minéraux tricliniques analogues à la série de la rosélite et de formule générale :



Nous remercions tout particulièrement M. Sabatier qui s'est vivement intéressé à l'étude chimique de ces minéraux et M<sup>lle</sup> Ruppli qui a apporté tout son soin aux analyses.

Conformément aux décisions du Conseil d'Administration (séances du 12 juin 1952 et du

21 mai 1953) le Comité de Nomenclature s'est réuni le 10 mars et le 21 avril 1960 pour examiner ce travail. Il a donné son approbation pour la publication, en souhaitant qu'une nouvelle analyse chimique soit réalisée le plus tôt possible.

## BIBLIOGRAPHIE

FRONDEL (1955). — *Amer. Mineral.*, 40, 828.  
JAKHONTOVA, L. K. et SIDORENKO, G. A. (1956). —  
*Zap. vsesojuzn. mineral. Obshchest.*, S. S.  
S. R., 85, n° 3, 297.

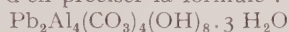
LADAME (1945). — *Schweiz. Mineral. petrogr.*  
*Mitt.*, 25, n° 1.  
STRUNZ (1957). — *Mineralogische Tabellen*.  
WOLFE (1950). — *Amer. Mineral.*, 35, 750.

*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*  
(1960). LXXXIII, 121-4.

# La Dundasite de Gonnese (Sardaigne)

PAR C. BEAUMONT ET C. GUILLEMIN,  
B. R. G. M., Paris.

**Sommaire.** — Une galerie de recherches, située à Gonnese, dans le gisement de San Giovanni, Iglesias (Sardaigne), a fourni de nombreux spécimens de dundasite. L'étude de ce minéral a permis d'en préciser la formule :



et de compléter ses propriétés. Des hypothèses sont émises sur les conditions de formation de la dundasite.

## INTRODUCTION.

Lors d'une visite récente de certains gîtes minéraux de Sardaigne, nous avons pu trouver des quantités assez importantes de dundasite, carbonate basique hydraté de plomb et d'aluminium, dans la recherche de Gonnese, située au SO de la mine de San Giovanni, région d'Iglesias.

Notre attention avait été attirée par un échantillon de cérusite, de la collection de la mine, cérusite bacillaire qui était en partie recouverte par des sphérolites blancs fibro-radiés, à éclat soyeux, très semblables à certains spécimens de dundasite de Grande-Bretagne. Une visite rapide à la galerie de recherche d'où provenait ce spécimen nous a permis de récolter de très nombreux échantillons et nous avons pu ainsi compléter la description de cette intéressante espèce.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

La dundasite de Gonnese, comme celle provenant d'autres gisements se présente toujours en fibres dont il est impossible d'obtenir des cristaux pouvant servir à une étude radiocristallographique. Cependant des clichés de poudre effectués par la méthode de double focalisation montrent l'identité de la dundasite de Sardaigne avec celle de Tasmanie ou de Grande-Bretagne (tableau I).

La dundasite se présente à Gonnese sous deux aspects différents plus par les minéraux qui lui sont associés que par sa morphologie propre :

*Type I* : en sphérolites, en nodules, en groupements botryoïdes sur des cristaux bacillaires de cérusite. Verdâtres en surface, ces formations sont fibro-radiées et se montrent constituées de fibres blanches, brillantes avec un fort éclat



TABLEAU I.

## Diagrammes de poudre.

Intervalles réticulaires en  $\text{\AA}$ .  $\text{CuK}\alpha = 1,5405$ .

- I. — Dundasite, Tasmanie, n° 1569-4, diagramme D 46, Seeman Bohlin transmission, double monochromateur, 180 mm,  $\text{CuK}\alpha$ .  
 II. — Dundasite, Sardaigne, type I, n° 1569-1, diagramme D 45, Seeman Bohlin Transmission, double monochromateur, 180 mm,  $\text{CuK}\alpha$ .  
 III. — Dundasite, Sardaigne, n° 1569-3, type II, diagramme D 36, Seeman Bohlin Transmission, double monochromateur, 180 mm,  $\text{CuK}\alpha$ .  
 IV. — Dundasite, Gonnese, chauffée 1 heure à  $800^\circ$ , n° 1569-3, CZO-Debye Scherrer normal, 240 mm,  $\text{CuK}\alpha$ .

I		II		III		IV	
7,93	FF	7,95	FF	7,95	FF	10,8	fff
6,10	ff	6,07	ff	6,05	ff	4,55	fff
4,64	mf	4,64	mf	4,61	mf	4,38	F
4,59	mf	4,58	mf	4,57	mf	4,20	fff
4,54	mf	4,54	mf	4,51	mf	4,01	ff
4,37	ff	4,39	ff	4,23	ff	3,10	m
4,10	ffl						
3,97	ff	4,04	ff	4,08	ff	3,04	FF
3,60	F	3,60	F	3,58	F	2,61	m
3,32	fff			3,30	fff	2,51	f
3,24	m	3,23	m	3,22	m	2,22	mF
3,09	f	3,09	f	3,06	f		
3,04	f	3,04	f	3,03	f		
3,03	mf	2,976	mf	2,961	mf		
2,684	} m large	2,684	} m large	2,665	} m large		
2,652		2,648		2,634			
2,389	m	2,396	m	2,375	m		
2,224	fff						
2,207	fff			2,207	fff		
2,074	ff	2,078	ff	2,086	ff		
2,042	ff	2,066	ff	2,052	ff		
1,826	fff			1,812	fff		
1,799	fff			1,788	fff		
1,768	fff	1,771	fff	1,760	fff		
1,744	ff	1,749	ff	1,755	fff		
				1,692	fff		
				1,634	ff		
				1,578	fff		

nacré. Les sphérolites de dundasite sont parfois recouverts de cérusite plus récente ; ils peuvent atteindre 7 à 8 mm de diamètre.

*Type II* : la dundasite est le constituant principal de masses blanchâtres, peu denses, atteignant plusieurs décimètres cubes. La dundasite se présente en fibres soyeuses (2 mm de longueur au plus) ou en croûtes plus ou moins finement fibro-radiées à fibreuses, formant de petites masses stalactiformes à botryoïdes, remplissant les fissures de l'allophane incolore ou cimentant la cérusite résiduelle. Ces spécimens montrent parfois de belles pseudomorphoses de cérusite en allophane et de la gibbsite en petits stalactites botryoïdaux, opalescents, atteignant 3 mm de longueur.

La densité a été mesurée sur la dundasite type I par immersion et centrifugation avec liqueur dense. Elle est de  $3,41 \pm 0,01$ .

## PROPRIÉTÉS OPTIQUES.

La dundasite se présente sous le microscope en fibres très allongées qui se résolvent en très petits individus aciculaires, aplatis, incolores. Non pléochroïque. Biaxe négatif avec extinction droite et signe d'allongement positif.

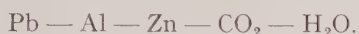
La biréfringence est très forte et les indices sont (en lumière de sodium) :

$$n_p = 1,602 \pm 0,002$$

$$n_g = 1,750 \pm 0,002$$

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

La dundasite est facilement soluble avec vive effervescence dans les acides. L'analyse qualitative microchimique a montré la présence de :



Une analyse spectrographique (nos 1569-1631) a mis de plus en évidence des traces de :



Une analyse quantitative a été faite par voie microchimique sur chaque type de dundasite, après un tri soigné (analyste M<sup>me</sup> VACHEY).

## Méthode.

Attaque par l'acide nitrique 1/1 du produit desséché à 110° pendant 24 h.

Filtrer l'insoluble.

Doser le plomb sous forme de sulfate.

Dans le filtrat, précipiter l'alumine par l'ammoniaque et doser  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par complexométrie.

Dans le filtrat de l'alumine, doser le zinc à la dithizone.

$\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ont été dosés au Laboratoire Municipal avec les méthodes de micro-analyse organique, sur la dundasite desséchée à 110°.

## Résultats.

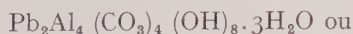
I : analyse effectuée sur 90 mg de dundasite type I (n° 1569-1). Dosage de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur 20 mg.

II : analyse effectuée sur 25 mg de dundasite type II (n° 1569-3). Dosage de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sur 15 mg.

III : analyse de dundasite de Trefriw, Carnarvonshire, Wales (Prior. 1906) :

	I		II		III	
PbO .....	45,7	0,205	41,3	0,185	43,20	0,1938
ZnO .....	0,4	0,005	1,8	0,022	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	20,8	0,204	23,4	0,228	21,39	0,2093
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	—	—	—	—	1,61	—
$\text{CO}_2$ .....	17,8	0,405	18,6	0,423	16,45	0,3739
$\text{H}_2\text{O} +$ .....	13,2	0,733	13,2	0,733	13,60	0,7556
$\text{H}_2\text{O} -$ .....	—	—	—	—	1,41	—
Insoluble .....	1,2 ( $\text{SiO}_2$ )	—	2,1 ( $\text{SiO}_2$ )	—	1,80	—
	99,1		100,4		99,46	

L'analyse I nous conduit à la formule :



$2\text{PbO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  très proche de la formule qui avait été proposée par Prior (1906) :

$\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (d'après l'analyse de Prior, on trouve un rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{PbO} = 3,89$  et  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,61$ ).

L'analyse II, effectuée sur le second type de dundasite de Gonnesea montre un excès d'alu-

mine, ce qui est dû sans doute à un faible pourcentage d'allophane, fréquemment trouvé avec la dundasite de ce type.

En ce qui concerne la présence du zinc, nous admettons un remplacement très partiel du plomb, en effet on a déjà signalé des cérusites zincifères, de plus des analyses microqualitatives effectuées sur des fibres très pures montrent toujours la présence de zinc.

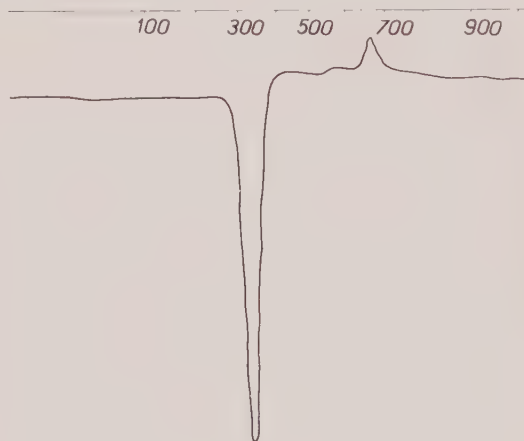


FIG. 1. — Courbe d'analyse thermique différentielle de la dundasite.

La courbe d'analyse thermique différentielle, effectuée sur 100 mg de dundasite type II (fig. 1) présente un phénomène endothermique débutant vers 280° pour se terminer vers 400° et ensuite un pic exothermique à 680°. L'analyse thermopondérale montre une seule perte de poids entre 280° et 400°. Dans cet intervalle de température il y a donc destruction de la structure et libération simultanée de l'eau et du gaz carbonique ; la dundasite chauffée une heure à 500°

est amorphe aux rayons X ; le pic exothermique correspond à une recristallisation, le produit chauffé 1 heure à 800° donnant un diagramme de poudre (tableau I) qui ne correspond à aucune des données du fichier A. S. T. M.

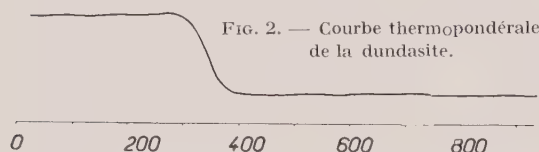


FIG. 2. — Courbe thermopondérale de la dundasite.

#### GISEMENT ET CONDITIONS DE FORMATION.

Le grand district plombozincifère de l'Iglesiente et en particulier la cuvette d'Iglesias présente une grande unité métallogénique, on y trouve un large anneau de « calcaire métallifère » formé de calcaires plus ou moins magnésiens (cambrien moyen ?) compris entre les phyllades de Malacalzetta (cambrien inférieur) et des grès (cambrien supérieur), on rencontre ensuite les schistes siluriens de Gonnese et enfin les grès de Monteponi, permo-carbonifères, reposant parfois en discordance sur les phyllades du cambrien.

Le gisement de San Giovanni, situé au SO de la cuvette, presque en face du célèbre gîte de Monte-Poni, fut exploité dès le XIV<sup>e</sup> siècle. Il se trouve au contact des calcaires dolomitiques et des schistes, contact presque vertical et dirigé E-O ; c'est un gîte de substitution avec des zones, localement nommées filons, riches en sphalérite claire en grains très fins disséminés dans le calcaire et des colonnes, d'assez petites dimensions (quelques mètres de diamètre), formées parfois de galène pratiquement pure. On rencontre un peu de quartz et de barytine dans les parties hautes. L'importance de l'oxydation est très variable, les calcaires étant diacласés et même percés de grandes grottes, comme celle de Santa Barbara, véritable merveille, atteignant 80 m de hauteur sur 30 m de largeur et 150 m de longueur, aux parois tapissées de grands cristaux de barytine [aplatis sur (001) avec (110)] plus ou moins recouverts de stalactites, excentriques, colonnes, candélabres, draperies calcaires. Du fait de cette structure diacласée, certaines colonnes minéralisées sont entièrement oxydées alors que d'autres relativement voisines

ne montrent aucune trace d'oxydation. La hauteur exploitée est de 450 m ; les principaux minéraux rencontrés sont : sphalérite, galène, hémimorphite, smithsonite, cérusite, anglésite.

Dans la recherche de Gonnese, située dans le calcaire dolomitique, la dundasite se trouve dans une recoupe vers la droite, à peu de distance de l'entrée de la galerie ; on remarque immédiatement une importante masse de cérusite bacillaire (gerbes de cristaux atteignant 15 cm de longueur), cette masse qui atteint 1,50 m d'allongement sur 30 à 40 cm de puissance, a un aspect filonien avec pendage ouest et se trouve incluse dans des ocre limonitiques et manganésifères. Le centre de ce « filon » est formé de cérusite pratiquement pure, dans la partie haute, se trouve la dundasite type I et directement au contact des ocre, la dundasite type II, avec de remarquables pseudomorphoses de cérusite en allophane ; la partie inférieure recoupée par la galerie est surtout formée de dundasite type II, avec allophane, gibbsite et cérusite secondaire, on rencontre en cet endroit des masses de plusieurs kilogrammes formées en majeure partie de dundasite.

On peut donc admettre l'action d'eaux bicarbonatées chargées en silice et en alumine sur une masse de cérusite, d'où les pseudomorphoses de cérusite en allophane et l'apparition de dundasite autour d'un noyau résiduel de cérusite non attaquée.

Signalons la présence fréquente de l'allophane avec la dundasite dans les gîtes de Grande-Bretagne (Russel, 1944).

La dundasite qui a été trouvée à l'origine accompagnant la crocoïte de Dundas en Tasmanie, n'était connue comme rareté que dans huit gisements, ce qui souligne l'intérêt du gîte de Gonnese où elle se trouve en grande quantité. La dundasite doit d'ailleurs exister assez fréquemment dans les chapeaux de fer plombozincifères avec allophane, mais elle peut être facilement confondue avec l'hydrozincite en particulier ou passer inaperçue.

Nous remercions vivement la Società Mineraria et Metallurgica di Pertusola qui nous a autorisés à visiter ses exploitations en Sardaigne, MM. CAROLI et MELONI grâce auxquels nous avons pu trouver la dundasite et M. R. PIERRO qui a contribué largement à la réalisation de cette étude.

#### BIBLIOGRAPHIE

MERLO, G. (1905). — *Considérations sur la constitution géologique du district d'Iglesias*. Congrès International de Mines, Liège, 1905, I : Géologie Appliquée, 31.

PETTERD, W. F. (1893-1894). — *Papers Proc. r. Soc. Tasmania*, 26.  
PRIOR, G. T. (1906). — *Mineral. Mag.*, G. B., 14, 167.  
RUSSEL, A. (1944). — *Mineral. Mag.*, G. B., 27, 1.



## Correction de porte-échantillon en diffraction de neutrons

PAR F. BOUTRON ET P. MÉRIEL,

C. E. N. de Saclay, Gif-sur-Yvette, S.-et-O.

**Sommaire.** — On donne l'évaluation théorique du rapport des intensités d'une raie de diffraction de neutrons fournie par un porte-échantillon cylindrique transparent à parois très minces, d'abord rempli d'un absorbant, puis vide. Les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs théoriques.

Dans beaucoup de spectres de diffraction de neutrons, la substance diffractante est une poudre cristalline tassée dans un porte-échantillon constitué par un tube cylindrique à parois minces (un à deux dixièmes de millimètres d'épaisseur). Malheureusement, la matière constituant le porte-échantillon participe également à la diffraction et donne des raies de Bragg qui peuvent être gênantes lorsqu'elles apparaissent au voisinage de celles fournies par l'échantillon étudié. La solution idéale consisterait à utiliser un tube fait d'une matière qui n'absorbe pas les neutrons, et dont la section efficace de diffusion cohérente soit nulle. Le vanadium répond pratiquement à ces conditions. Néanmoins, ce métal n'étant pas d'un emploi courant, on utilise habituellement l'aluminium, dont la section efficace d'absorption est pratiquement nulle et la section efficace de diffusion cohérente petite. Il est cependant nécessaire, dans le cas où les raies de l'aluminium empiètent sur les raies de l'échantillon, de retrancher la contribution de l'aluminium pour obtenir l'intensité de la raie due à l'échantillon seul. Cette contribution  $i$  n'est évidemment pas égale à l'intensité  $I$  de la raie fournie par le porte-échantillon vide, car l'échantillon est absorbant, de sorte que :

$$i = B I$$

où  $B$  est un coefficient inférieur à l'unité qui dépend de la substance étudiée et de l'angle de diffraction.

$B$  se calcule aisément en supposant que le tube constituant le porte-échantillon est infini-

ment mince et a un coefficient d'absorption nul. Si  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire de la substance,  $R$  le rayon du tube,  $2\theta$  l'angle de diffraction, l'intensité  $i$  diffractée par le porte-échantillon contenant la poudre est proportionnelle à :

$$2\theta + 2 \int_{-\theta}^{+\theta} \exp(-2\mu R \sin \varphi) d\varphi \\ + 2 \int_0^{\theta} \exp(-4\mu R \sin \theta \cos(\varphi - \theta)) d\varphi$$

les termes de cette somme correspondant respectivement aux intensités diffractées par les portions  $\widehat{AB}$ ,  $\widehat{BC} + \widehat{DA}$  et  $\widehat{CD}$  de la figure 1.

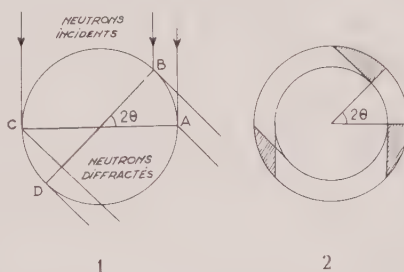


FIG. 1. — 1 : porte-échantillon infiniment mince ;  
2 : porte-échantillon d'épaisseur finie.

Avec le même coefficient de proportionnalité, l'intensité  $I$  diffractée par le porte-échantillon vide est égale à  $2\pi$ . On en tire :

$$B(\mu R, \theta) = \frac{1}{\pi} \left[ \theta + \int_{2\theta}^{\pi} \exp(-2\mu R \sin \varphi) d\varphi + \int_0^{\theta} \exp(-4\mu R \sin \theta \cos(\varphi - \theta)) d\varphi \right]$$

Le tableau I donne les valeurs de  $B(\mu R, \theta)$ , pour des valeurs de  $\mu R$  courantes en neutrocrystallographie et un jeu de valeurs de l'angle de Bragg  $\theta$ .

### Vérification expérimentale.

Cette vérification est en principe aisée : il suffit de mesurer l'intensité d'une raie de l'aluminium fournie par le porte-échantillon vide, puis l'intensité de cette même raie, le porte-échantillon étant rempli de substances de coefficients d'absorption variés, ces substances étant cependant choisies de manière qu'elles ne donnent pas de raies de diffraction là où se trouve la raie de l'aluminium étudiée. Il faut cependant prendre quelques précautions :

Le tube d'aluminium présente des orientations privilégiées. Pour que les résultats puissent être comparables, il faut prendre soin que le porte-échantillon soit, d'une expérience à l'autre, dans la même position par rapport au goniomètre.

La substance absorbante ne doit pas, comme nous l'avons signalé, donner de raie de diffraction au voisinage immédiat de la raie d'aluminium étudiée. Mais il faut également qu'elle ne donne pas de raie de diffraction intense dont l'harmonique 2 se place au voisinage de la raie de l'aluminium. Le faisceau de neutrons utilisé ( $\lambda = 1,143 \text{ \AA}$ ) comporte, en effet, une proportion non négligeable de neutrons de longueur d'onde  $\lambda/2$  (2 % dans notre cas). Les raies de l'aluminium devenant de plus en plus faibles au fur et à mesure que l'on emploie des substances de plus en plus absorbantes, les résultats pourraient être complètement faussés. En particulier le fer n'a pu être employé pour cette raison.

Le porte-échantillon en duralumin, que nous avons utilisé, a 12 mm de diamètre intérieur et une épaisseur de 0,2 mm. Nous avons étudié la raie III ( $\theta = 14^\circ 09'$ ) qu'il fournit, vide, puis rempli de poudre de nickel, plus ou moins tassée. Pour obtenir des valeurs de  $\mu R$  plus élevées, nous avons utilisé des solutions de chlorure de cadmium dans l'eau lourde (l'eau légère donnerait un bruit de fond trop élevé).

Les résultats, portés sur la figure 2, sont, dans les limites de la précision obtenue, en bon accord avec ceux déduits du tableau I, représentés par la courbe en trait plein.

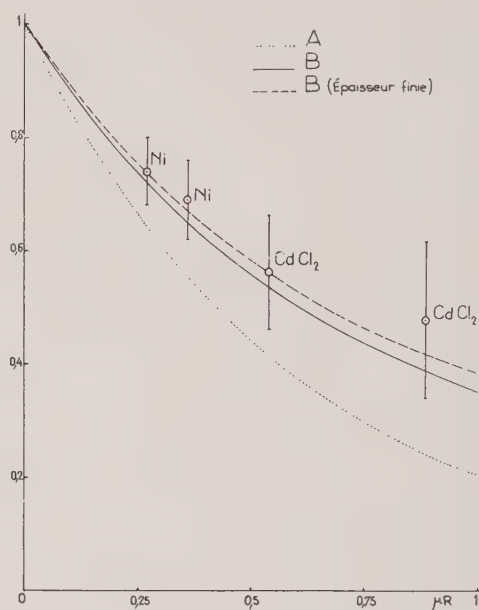


FIG. 2. — Comparaison des résultats expérimentaux aux prévisions théoriques.

Ils montrent aussi qu'on ne peut identifier B au coefficient d'absorption A de la substance elle-même (courbe en traits ponctués de la figure).

Cependant, les points expérimentaux sont systématiquement au-dessus de la courbe théorique. Bien que nous ne puissions évidemment pas affirmer que cette différence soit significative, elle peut s'expliquer par le fait que le porte-échantillon a une épaisseur finie :

La figure 1 montre que la zone du porte-échantillon qui diffracte sans traversée de matière absorbante couvre alors, non seulement la surface correspondant à l'angle  $2\theta$ , mais encore les parties hachurées, et l'on conçoit que l'intensité diffractée soit légèrement supérieure à l'intensité prévue.

Le calcul pratique du coefficient B devient inextricable si l'on ne suppose plus le tube infiniment mince. Nous l'avons effectué seulement dans le cas correspondant à nos conditions expérimentales. Le résultat est représenté sur la figure 2 par la courbe en tirets qui donne un meilleur accord avec nos points expérimentaux.

Néanmoins, dans la plupart des cas, la valeur du tableau I constitue une excellente approximation, d'autant meilleure que  $\mu R$  est plus petit.

Nous remercions la Section de calcul électronique arithmétique du Centre d'Études nucléaires de Saclay à qui nous devons les calculs numériques.

TABLEAU I.  
Valeur de B ( $\mu R$ ,  $\theta$ ).

$\mu R \backslash \theta$	0°	15°	30°	45°	60°	75°	90°
—	—	—	—	—	—	—	—
0,1	0,8821	0,8823	0,8831	0,8849	0,8874	0,8896	0,8906
0,2	0,7812	0,7817	0,7848	0,7910	0,7992	0,8067	0,8100
0,3	0,6946	0,6957	0,7020	0,7141	0,7296	0,7437	0,7502
0,4	0,6201	0,6220	0,6321	0,6508	0,6741	0,6954	0,7052
0,5	0,5558	0,5587	0,5730	0,5984	0,6295	0,6578	0,6711
0,6	0,5003	0,5043	0,5229	0,5550	0,5934	0,6283	0,6449
0,7	0,4522	0,4573	0,4805	0,5188	0,5638	0,6047	0,6245
0,8	0,4104	0,4168	0,4444	0,4885	0,5393	0,5856	0,6085
0,9	0,3740	0,3817	0,4136	0,4629	0,5189	0,5700	0,5958
1,0	0,3422	0,3513	0,3873	0,4413	0,5017	0,5570	0,5855
1,25	0,2787	0,2914	0,3368	0,4003	0,4690	0,5327	0,5670
1,5	0,2323	0,2486	0,3020	0,3720	0,4462	0,5158	0,5550
1,75	0,1976	0,2175	0,2774	0,3520	0,4297	0,5033	0,5467
2,0	0,1713	0,1946	0,2597	0,3374	0,4172	0,4936	0,5406
2,25	0,1509	0,1775	0,2467	0,3264	0,4076	0,4860	0,5360
2,5	0,1347	0,1644	0,2369	0,3179	0,3999	0,4797	0,5324
2,75	0,1218	0,1499	0,2294	0,3112	0,3937	0,4745	0,5295
3,0	0,1112	0,1405	0,2234	0,3058	0,3886	0,4701	0,5270
3,25	0,1025	0,1402	0,2186	0,3013	0,3844	0,4664	0,5250
$\infty$	0	0,0833	0,1667	0,2500	0,3333	0,4167	0,5000



## Réaction du granite fondu sous pression d'eau avec la calcite et une argile. Application au métamorphisme de contact

PAR J. WYART, C. RUPPLI ET G. SABATIER,  
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

**Sommaire.** — Étude de la réaction de petits cylindres de  $\text{CaCO}_3$  et d'argile immergés dans un magma granitique fondu à  $800^\circ \text{C}$ , sous une pression de 1 800 bars. Dans le cas du calcaire la réaction consiste en une migration massive de silice du magma vers  $\text{CaCO}_3$  qui est converti en wollastonite. Dans le cas de l'argile, qui, dans ces conditions de température et de pression se liquéfie avec formation de cristaux de spinelle, ce liquide et le magma tendent vers une composition chimique commune par diffusion du sodium et du potassium et dissolution d'une partie du spinelle ; mais une composition chimique uniforme ne s'établit pas dans tout le système par suite de la persistance de cristaux de spinelle résiduels dans la région initialement occupée par l'argile. On observe en fin d'expérience, et éventuellement à l'équilibre, la persistance côte à côte de deux systèmes de compositions chimiques très différentes, séparés par une frontière nette.

Dans les synthèses minéralogiques classiques, on part d'une « charge » aussi homogène que possible, souvent par exemple un gel ou un verre, et ce que l'on observe est le réarrangement des atomes, sur place, en un nouveau système de phases. Nous nous proposons d'étudier ici des réactions où la cristallisation est précédée d'une migration des éléments chimiques ; dans ce but une première « charge », constituée par un granite fondu, est mise en contact, le long d'une surface, avec une seconde « charge » de composition chimique différente, calcaire ou argile ; le tout est placé dans un autoclave, sous pression d'eau, à haute température. Dans ces conditions certains éléments chimiques tendent à passer d'une « charge » à l'autre, et à y produire des réactions qui font l'objet de ce travail. On approche ainsi, à très petite échelle, et d'une façon grossièrement schématisée, des conditions du métamorphisme de contact ; toutefois les mouvements de matière ne sont dus qu'à des gradients chimiques, à l'exclusion de tout gradient thermique puisque l'ensemble du système se trouve à la même température.

*Dispositif expérimental.* — On opère dans un

creuset en acier inoxydable que reproduit la fig. 1. On fond d'abord, dans ce creuset, à  $800^\circ \text{C}$  sous une pression d'eau de 1 800 bars, un verre granitique naturel (rétinite) provenant de Meissen (Saxe). Au centre du culot ainsi obtenu, qui adhère fortement aux parois du creuset, on perce

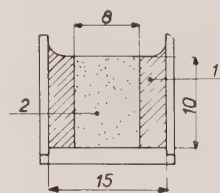


FIG. 1. — Dispositif expérimental (cotes en millimètres). 1 : rétinite ; 2 : calcaire ou argile.

un trou cylindrique, dans lequel on tasse fortement la matière sur laquelle on veut faire réagir le « magma » granitique ; dans une première série d'expériences il s'agissait de carbonate de calcium pur ; dans une seconde série, d'une argile provenant de Brives (Haute-Loire) et formée pour 30 % de kaolinite, pour 60 % d'illite, et pour le reste de quartz.

Les analyses chimiques de la rétinite et de cette argile sont données dans les tableaux I et

II, ramenées à 100 %, après déduction de l'eau ; en effet, dans tous nos essais, les échantillons plongent dans l'eau, et leur teneur en cet élément est sans signification.

Le creuset ainsi rempli est alors porté de nouveau à 800°C, sous une pression d'eau de 1 800 bars, pendant un temps connu. Le verre granitique se liquéfie et vient réagir avec la matière du cylindre central. Il ne reste plus qu'à étudier, après refroidissement, les transformations produites.

*Réaction avec  $\text{CaCO}_3$ .* — La calcite se transforme en wollastonite  $\text{CaSiO}_3$ . La réaction se produit d'une façon très régulière, commençant par le bord du cylindre central et gagnant progressivement son centre, comme le montre la fig. 2. Le front de réaction, parfaitement tran-

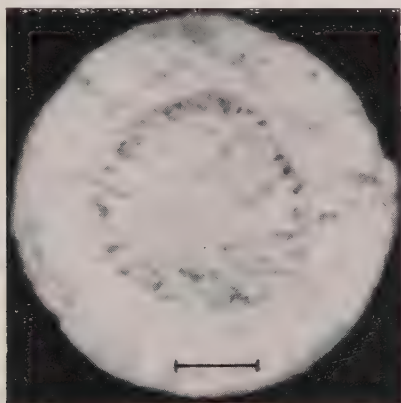


FIG. 2. — Réaction du magma avec le calcaire ; couronne de wollastonite entourant un noyau non encore transformé de calcaire. Longueur de l'échelle : 2 mm.

ché, progresse d'environ 3 à 4 mm en 24 heures ; la transformation complète de la calcite en wollastonite demande donc, compte tenu des dimensions données dans la fig. 1, environ 48 heures.

La wollastonite cristallise en prismes, longs d'une cinquantaine de microns, formant un lacis où se trouvent parfois emprisonnés quelques grains résiduels de calcite. L'observation microscopique et les diffractogrammes de rayons X ne montrent la présence d'aucun autre minéral ; en particulier les nombreux silicates de calcium qui apparaissent d'une façon au moins transitoire dans la réaction à sec de la silice avec  $\text{CaO}$  ou  $\text{CaCO}_3$  sont ici absents.

Pour préciser le mécanisme de la réaction on peut marquer, par de très petits grains de pla-

tine, l'interface primitive de la calcite et de la rétinite ; on constate ainsi que la wollastonite se développe toute entière du côté de la calcite (fig. 3). Le phénomène essentiel est donc une migration de silice de la rétinite vers la calcite, et il n'y a que très peu, ou pas, de diffusion du calcium vers le « magma ».

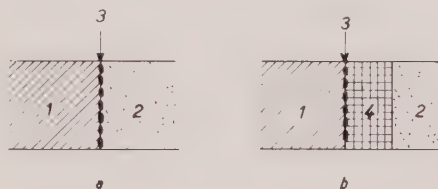


FIG. 3. — Mode de réaction du magma avec le calcaire, mis en évidence par marquage avec des grains de platine. 1 : rétinite ; 2 : calcaire ; 3 : platine ; 4 : wollastonite ; a : avant réaction ; b : après réaction.

Dans la rétinite bordant immédiatement le cylindre central, et qui est intensément désilicifiée, il précipite des cristaux de plagioclases, et il peut même apparaître de petits octaèdres de spinelle au contact même du cylindre central.

Les données chimiques permettent de préciser les échanges de matière entre le cylindre central et la rétinite ; pour une expérience de 24 heures, où la calcite n'a pas été complètement convertie en wollastonite, le tableau I nous fournit les données nécessaires ; les colonnes marquées (%) nous indiquent la composition de la rétinite et du calcaire avant et après réaction ; ces chiffres, multipliés par la masse de chacun des systèmes, nous permettent de calculer les quantités de chaque oxyde présentes dans le calcaire et la rétinite avant réaction (colonnes marquées  $\% \times P_0$ ) et après réaction (colonnes  $\% \times P$ ) ; le bilan des échanges s'ensuit immédiatement (colonnes marquées  $\Delta$ ). Comme les gains d'un système correspondent aux pertes de l'autre et vice versa, les chiffres situés sur une même ligne dans les deux colonnes  $\Delta$  doivent être de signe contraire, et égaux dans la limite de la précision des analyses. Cette règle générale n'est en défaut que pour  $\text{CO}_2$  qui s'échappe dans l'autoclave et se trouve perdu aussi bien pour la rétinite que pour la matière du cylindre central.

En examinant ces chiffres on voit que *le seul mouvement notable concerne la silice qui migre en masse du « magma » vers la calcite*, ce qui confirme les observations minéralogiques.

Il est probable que la migration de la silice se fait principalement par dissolution et trans-

TABLEAU I.

	Avant réaction				Après réaction						
	Calcaire		Rétinite		Calcaire			Rétinite			
	Poids initial		Poids initial		Poids final			Poids final			
	P <sub>0</sub> = 1 220 mg		P' <sub>0</sub> = 2 860 mg		P = 1 350 mg			P' = 2 330 mg			
	%	% × P <sub>0</sub> mg	%	% × P' <sub>0</sub> mg	%	% × P mg	Δ mg	%	% × P' mg	Δ'	mg
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,0	0	76,8	2 196	39,0	527	+527	70,6	1 645	—551	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0	0	13,1	375	0,0	0	0	16,4	382	+	7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,0	0	0,5	14	0,0	0	0	1,1	26	+	1
FeO . . . . .	0,0	0	0,4	11	0,0	0	0				
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,0	0	0,2	6	0,0	0	0	0,2	4	—	2
MgO . . . . .	0,0	0	0,3	9	0,0	0	0	0,3	6	—	3
CaO . . . . .	56,0	683	1,1	31	49,9	674	— 9	1,6	38	+	7
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,0	0	3,7	106	0,0	0	0	4,7	109	+	3
K <sub>2</sub> O . . . . .	0,0	0	3,9	112	0,0	0	0	5,1	118	+	6
CO <sub>2</sub> . . . . .	44,0	537	0,0	0	11,1	149	—388	0,0	0		0
	100,0	1 220	100,0	2 860	100,0	1 350	+129	100,0	2 330	—530	

$$\Delta = (\% \times P) - (\% \times P_0)$$

$$\Delta' = (\% \times P') - (\% \times P'_0)$$

port dans la phase fluide qui imprègne tout le système. En effet, il arrive parfois qu'une fissure se forme entre le « magma » et le calcaire en voie de transformation ; la réaction ne s'en poursuit pas moins, aussi bien que s'il y avait contact intime. La grande solubilité de la silice dans l'eau dans ces conditions de température et de pression favorise le transport ; les autres oxydes et notamment l'alumine, dont la solubilité est considérablement plus petite ne migrent pas.

Ces expériences montrent l'extrême facilité avec laquelle les roches calcaires sont capables de fixer la silice d'un « magma » granitique à haute température, et sous pression d'eau ; à température plus basse, lorsque le « magma » a cristallisé, la vitesse de réaction diminue fortement ; c'est ainsi qu'en répétant les essais précédents à 600° C et 1 000 bars, conditions qui correspondent sensiblement à la même densité d'eau dans l'autoclave qu'à 800° C et 1 800 bars, aucune transformation de la calcite n'est perceptible, au bout d'une semaine. Ce résultat peut s'expliquer par l'abaissement de la température, mais peut-être aussi par le fait que la silice est en quelque sorte moins « disponible » après cristallisation sous forme de quartz, qu'à l'état dissous dans un « magma ».

Il est intéressant de rapprocher ces expériences des observations faites sur le métamorphisme des calcaires par les granites ; d'une façon géne-

rale, et tout à fait schématique, elles en reproduisent les traits principaux : formation dans le calcaire de minéraux silicatés ; désilification des bordures du granite qui passe à des roches plus ou moins basiques. De plus, la netteté, souvent bien marquée dans les calcaires, du front de métamorphisme se retrouve dans nos essais. Bien entendu dans la nature la gamme des minéraux métamorphiques n'est pas limitée à la wollastonite ; elle est beaucoup plus étendue. Cette variété peut tenir à la nature des calcaires qui ne sont jamais purs et aux transformations affectant après sa formation l'auréole métamorphique.

Ces résultats peuvent également contribuer à éclairer les conditions de formation des schistes cristallins. On a beaucoup discuté sur la présence au cours de la genèse de ces roches d'une phase magmatique. De récentes expériences ont montré qu'un magma, de nature granitique, pouvait prendre naissance sur place par exsudation, et qu'il n'était pas nécessaire de le faire venir d'ailleurs, comme on le pensait jadis. Mais l'incompatibilité du magma granitique et du calcaire, qui réagissent vivement comme le montrent nos expériences, permet d'exclure la présence du magma dans les roches métamorphiques où persiste le calcaire. C'est le cas pour les nombreux gneiss où l'on trouve des lentilles de calcaire ne présentant que des phénomènes de marmorisation.



*Réaction avec l'argile.* — Dans ce cas il faut distinguer les transformations subies par l'argile sous l'influence du « magma » de celles produites par la simple élévation de température sous pression d'eau. Nous avons repris pour ces expériences une argile dont nous'avions déjà étudié les modifications sous l'action de l'eau, à température élevée (J. Wyart et G. Sabatier, 1959) ; nous résumerons brièvement les résultats de cette étude : les minéraux initialement présents, illite, kaolinite et quartz, disparaissent complètement ; à leur place il se forme une phase liquide où se concentrent la silice, les alcalis et une partie de l'alumine ; dans ce liquide sont disséminés des cristaux ferromagnésiens, cordiérite, biotite et spinelle, ce dernier, dans le cas de l'argile qui nous occupe, formant la seule phase importante.

La composition du liquide n'est pas exactement connue, mais elle est proche de celle d'un mélange de quartz et d'orthose, avec une teneur globale en silice de l'ordre de 75 %. Il s'agit donc d'un liquide de composition voisine de notre rétinite, cependant beaucoup plus riche en potassium qu'en sodium, et saturé de spinelle.

C'est la réaction de ce système avec la rétinite que nous observons finalement

A la fin de l'expérience on voit dans le creuset deux domaines D et D' occupant sensiblement la place de l'argile et de la rétinite. La matière formant D est noire et opaque ; au microscope elle présente exactement le même aspect que celui de l'argile qui aurait été portée seule dans les mêmes conditions de température (800° C) et de pression (1 800 bars) : il y a liquéfaction et formation de spinelle. Le domaine D' est constitué par un verre clair et limpide, tout à fait comparable à la rétinite naturelle. La netteté du contact des deux domaines est parfaite comme le montre la fig. 4. On pourrait donc penser qu'il n'y a eu aucune réaction entre la rétinite et l'argile.

Il est facile de montrer qu'il n'en est rien en marquant par de petits grains de platine, au début de l'expérience, l'interface de la rétinite et de l'argile ; on constate, alors, après chauffage que la limite séparant les domaines D et D' ne coïncide pas avec les grains, comme ce serait le cas en l'absence de réaction (fig. 5). Le magma a mordu sur l'argile ou, en d'autres termes, il y a eu dissolution de l'argile par le magma. Le phénomène est relativement rapide puisque la zone contact se déplace d'environ 1/2 mm dans une expérience durant 24 heures.

On peut encore évaluer l'importance de cette dissolution en comparant les masses P et P' de

la matière occupant les domaines D et D' aux masses initiales P<sub>0</sub> et P<sub>0</sub>' d'argile et de rétinite.

Ces masses ne peuvent être déterminées directement par pesée car le contenu du creuset forme

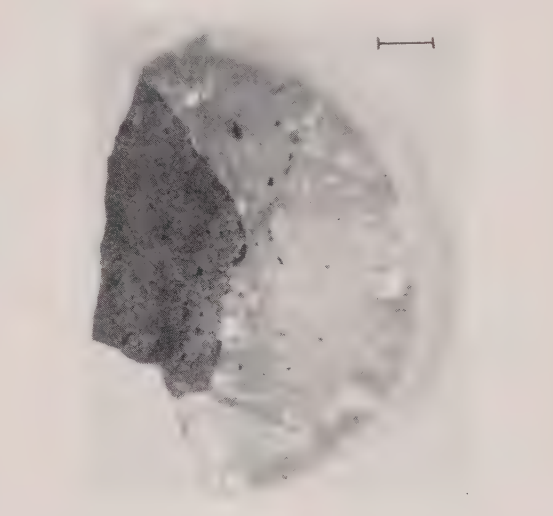


FIG. 4. — Réaction du magma avec l'argile ; contact des domaines D (argile, sombre) et D' (rétinite, clair). Longueur de l'échelle 1 mm.

après réaction un bloc tenace et il ne serait pas possible de séparer quantitativement D de D'. L'artifice suivant en permet toutefois le calcul : après concassage du contenu du creuset, on sépare à la loupe des fractions pures de D et D' ; puis ces fractions sont analysées. On peut alors

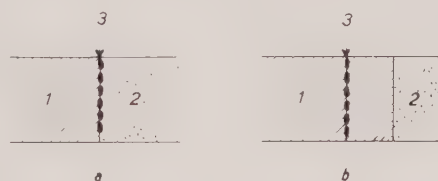


FIG. 5. — Mode de réaction du magma avec l'argile mis en évidence par marquage avec des grains de platine. 1 : rétinite ; 2 : argile ; 3 : platine ; a : avant réaction ; b : après réaction.

exprimer par une série d'équations la conservation de la masse de chaque élément chimique pour l'ensemble du système ; par exemple, pour la silice on écrira :

$$P_0 \times \text{teneur en silice de l'argile} + P'_0 \times \text{teneur en silice de la rétinite} = P \times \text{teneur en silice de D} + P' \times \text{teneur en silice de D'}$$

Opérant de même pour tous les éléments on aboutit à un système surabondant d'équations permettant de calculer P et P'.

en soude et potasse des deux milieux qui sont très différentes au début de la réaction.

Pour rendre compte de l'ensemble de ces ob-

TABLEAU II.

	Avant réaction				Après réaction						
	Argile		Rétinite		Argile (D)			Rétinite (D')			
	Poids initial		Poids initial		Poids final			Poids final			
	P <sub>0</sub> = 1 220 mg		P' <sub>0</sub> = 2 860 mg		P = 1 020 mg			P' = 3 060 mg			
	%	% × P <sub>0</sub> mg	%	% × P' <sub>0</sub> mg	%	% × PΔ mg	mg	%	% × P' mg	Δ'	mg
SiO <sub>2</sub> . . . . .	53,7	655	76,8	2 196	54,0	552	— 103	74,5	2 280	+	84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	28,5	347	13,1	375	28,9	295	— 52	14,2	434	+	59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6,4	78	0,5	14	6,8	69	— 18	2,0	61	+	36
FeO . . . . .	0,7	9	0,4	11							
TiO <sub>2</sub> . . . . .	1,0	12	0,2	6	1,2	12	0	0,2	6		0
MgO . . . . .	2,2	27	0,3	9	2,1	21	— 6	0,5	15	+	6
CaO . . . . .	0,8	10	1,1	31	0,6	6	— 4	1,0	31		0
Na <sub>2</sub> O . . . . .	0,5	6	3,7	106	2,5	25	+ 19	2,7	83	—	23
K <sub>2</sub> O . . . . .	6,2	76	3,9	112	3,9	40	— 36	4,9	150	+	38
	100,0	1 220	100,0	2 860	100,0	1 020	— 200	100,0	3 060	+	200

$$\Delta = (\% \times P) - (\% \times P_0)$$

$$\Delta' = (\% \times P') - (\% \times P'_0)$$

Nous avons appliqué cette méthode de calcul à une expérience ayant duré 24 heures. A l'exception de l'équation correspondant au fer, qui peut être introduit par contamination à partir de l'autoclave et du creuset, les diverses équations conduisent aux mêmes valeurs de P et P', à la précision des données analytiques. Les résultats du calcul sont consignés dans le tableau II. On voit que l'argile perd environ 20 % de sa masse, tous les éléments participant à cette dissolution sensiblement en proportion de leur abondance dans l'argile.

Toutefois les alcalins font exception à cette règle : le potassium migre en proportion beaucoup plus grande que ne l'impliquerait une

servations nous ferons appel à l'explication suivante : schématiquement les phases en présence peuvent être représentées par la fig. 6 ; à droite l'argile, constituée à haute température par le liquide 2 où sont dispersés les cristaux de spinelle ; à gauche la rétinite formant le liquide 1. Les viscosités de ces deux liquides sont assez élevées pour prévenir leur mélange par convection à petite échelle, et notamment à l'échelle à laquelle sont faites nos expériences ; ainsi s'explique la persistance d'un contact franc entre l'argile et la rétinite.

1 et 2 ont d'autre part des compositions chimiques très voisines pour tous les éléments sauf les alcalins ; 2 est très riche en potassium, 1 contient à la fois sodium et potassium ; par diffusion les deux liquides tendront à égaliser leurs compositions d'où la migration du potassium de l'argile vers la rétinite, et le mouvement inverse du sodium.

Enfin, pour expliquer le déplacement de la zone de contact il semble que l'on doive admettre que si le liquide 2 est bien saturé vis-à-vis du spinelle, il n'en soit pas de même de 1 ; dans ces conditions les cristaux de spinelle situés dans la zone de contact auront tendance à se dissoudre ; lorsqu'ils auront disparu il subsistera à la place



FIG. 6. — Schéma du mécanisme de réaction de l'argile avec le magma. 1 : rétinite ; 2 : argile.

simple dissolution de l'argile ; la soude migre à contre-courant passant de la rétinite à l'argile. Ces mouvements tendent à égaliser les teneurs

qu'ils occupaient une zone limpide qu'on ne pourra distinguer du liquide 1. Cette interprétation est en accord avec l'aspect au microscope de la zone de contact qui montre (fig. 7) une bande, large d'une cinquantaine de microns, où les cristaux de spinelle se raréfient, tout à fait

la même composition ; ils seront cependant séparés par une frontière franche due à la présence dans le liquide 2 de cristaux résiduels de spinelle. Le système sera alors en équilibre et n'évoluera plus.

Ces expériences permettent de comprendre deux caractères constants et remarquables des enclaves basiques si fréquentes dans les granites ; d'une part, le contact franc, que l'on peut généralement suivre avec la pointe d'un crayon, entre l'enclave et le granite ; d'autre part, la persistance côte à côte de deux systèmes de compositions chimiques globales, et notamment de teneurs en silice totalement différentes.

*Conclusions.* — Qu'il s'agisse de réaction avec l'argile ou le calcaire, nous voyons sur ces exemples où toutes les données sont sous contrôle, et où une analyse complète des phénomènes est possible, combien il serait illusoire d'imaginer les mouvements de matière dans le métamorphisme de contact comme des diffusions obéissant simplement à des gradients de concentration. Dans un système hétérogène la réalité est plus complexe : dans l'un des cas étudiés, la réaction avec le calcaire, la silice migre essentiellement par dissolution dans l'eau imprégnant tout le système ; dans la réaction avec l'argile il y a bien diffusion, mais limitée seulement aux alcalins.

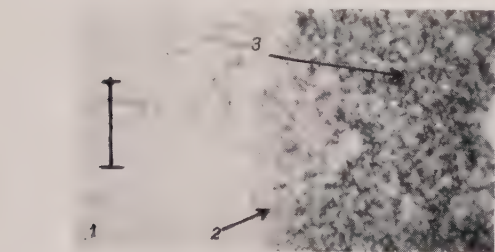


FIG. 7. — Réaction du magma avec l'argile ; contact vu au microscope des domaines D et D'. Longueur de l'échelle 10 microns. 1 : rétinite ; 2 : grains de spinelles raréfiés ; 3 : argile.

comme s'ils étaient en dissolution. Du point de vue chimique ce phénomène se traduit simplement par un apport de tous les éléments entrant dans la composition de l'argile au « magma ».

La dissolution du spinelle dans le magma 1 se poursuivra jusqu'à la saturation. A ce moment les fractions liquides des magma 1 et 2 auront

## BIBLIOGRAPHIE

WYART, J. et SABATIER, G. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 201.



# Diagrammes de Patterson théoriques dans l'espace à deux dimensions.

## Cas des structures contenant deux atomes par unité asymétrique

PAR B. RÉRAT ET C. RÉRAT,  
Laboratoire de Cristallographie appliquée, C. N. R. S., Bellevue, S.-et-Oise.

**Sommaire.** — Une structure contenant deux atomes dans l'unité asymétrique étant donnée, on en déduit graphiquement le diagramme de Patterson. Les dix-sept groupes de symétrie de l'espace à deux dimensions sont envisagés. Exemple d'utilisation de ces diagrammes.

L'interprétation des diagrammes de Patterson qui, dans la détermination des structures cristallines, constitue la phase préliminaire la plus importante, est un problème souvent très délicat. L'orientation des recherches en dépend et par conséquent, en définitive, l'obtention d'un résultat rapide.

Lorsqu'on est conduit à faire une hypothèse sur les positions atomiques, on contrôle habituellement celle-ci en comparant le diagramme expérimental au diagramme théorique correspondant à la structure hypothétique.

Il est donc nécessaire de pouvoir construire aussi rapidement que possible le diagramme théorique. Ce diagramme est compliqué lorsque la maille contient plusieurs atomes. Sa construction est facilitée si l'on a déjà construit le diagramme de Patterson théorique d'une structure ayant le même nombre d'atomes que la structure envisagée et appartenant au même groupe de symétrie ; c'est ce qui a été fait dans le cas le plus simple d'un atome dans l'unité asymétrique de la maille, pour les dix-sept groupes de symétrie de l'espace à deux dimensions (Buerger, 1959). Le cas de deux atomes dans l'unité asymétrique est envisagé ici pour les mêmes groupes de symétrie. Les schémas suivants pourront cependant être utilisés pour un plus grand nombre d'atomes. Ils permettent, lorsqu'on a choisi deux des atomes de l'unité asymétrique, d'obtenir tous les pseudo-atomes de Patterson correspondant à ces atomes et leurs homologues.

Pour chacun des dix-sept groupes de symétrie on a représenté à gauche le diagramme de la

structure, à droite le diagramme de Patterson correspondant (fig. 1 à 17). Le groupe de symétrie du diagramme de Patterson est indiqué entre parenthèses.

### Diagrammes des structures.

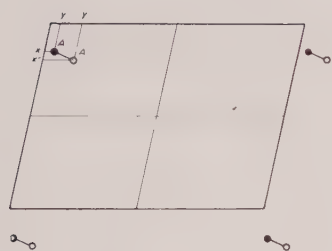
Les deux familles d'atomes A et A' sont représentées par des cercles respectivement noirs et blancs. Leurs coordonnées sont  $x, y$  et  $x', y'$ , et les coordonnées que l'on en déduit par les opérations de symétrie du groupe. Un segment de droite relie un cercle noir  $A_i$  au cercle blanc le plus voisin  $A'_i$  de sorte que l'ensemble  $A_i A'_i$  peut être considéré comme une molécule. Cette molécule est reproduite dans ses différentes positions équivalentes.

### Diagrammes de Patterson.

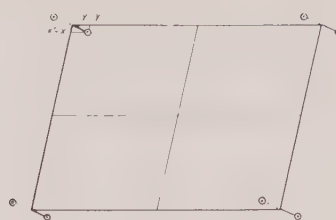
Les pseudo-atomes de Patterson, situés aux extrémités des vecteurs interatomiques, sont représentés par :

un cercle noir pour les vecteurs  $\overrightarrow{A_i A_j}$ ,  
un cercle blanc pour les vecteurs  $\overrightarrow{A'_i A'_j}$ ,  
un cercle blanc centré par un point noir pour les vecteurs  $\overrightarrow{A_i A'_j}$  ou  $\overrightarrow{A'_i A_j}$ .

Les deux pseudo-atomes représentant les extrémités des deux vecteurs  $\overrightarrow{A_i A_j}$  et  $\overrightarrow{A'_i A'_j}$  ou bien  $\overrightarrow{A'_i A_j}$  et  $\overrightarrow{A_i A'_j}$  sont reliés par un segment de droite tracé en trait continu dans le premier cas, en trait pointillé dans le second.

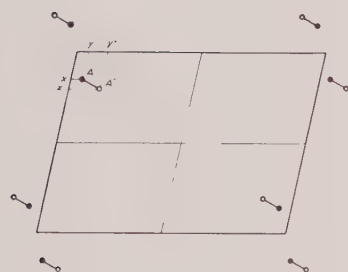


N° 1 :  $p1$

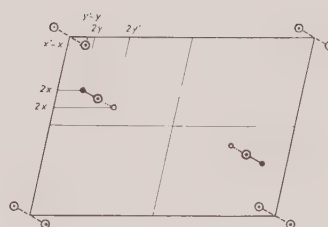


( $p2$ )

FIG. 1.

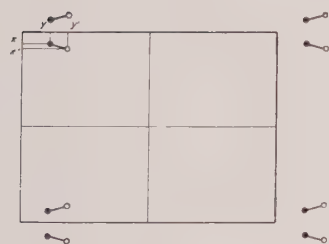


N° 2 :  $p2$

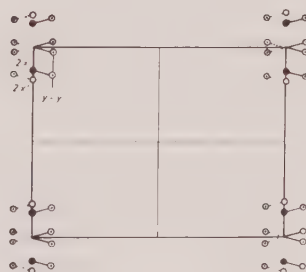


( $p2$ )

FIG. 2.

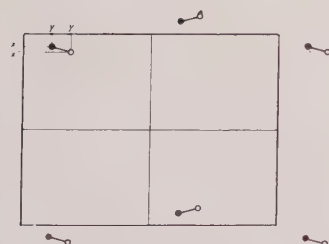


N° 3 :  $pm$

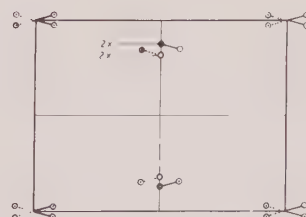


( $pmm$ )

FIG. 3.



N° 4 :  $pg$



( $pmm$ )

FIG. 4.

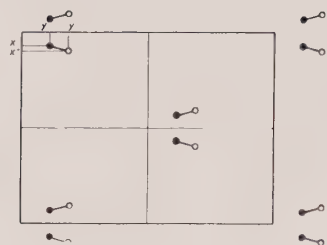
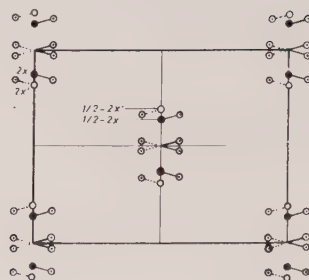
N° 5 : *cm**(cmm)*

FIG. 5.

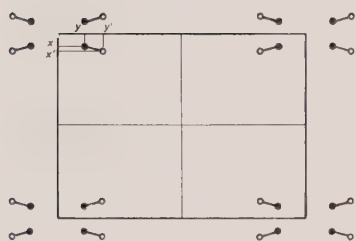
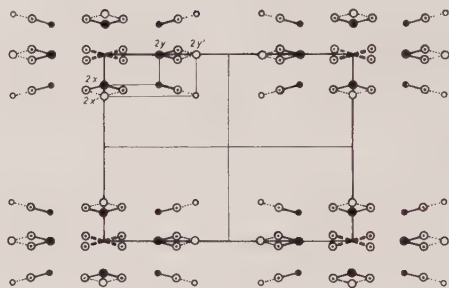
N° 6 : *pmm**(pmm)*

FIG. 6.

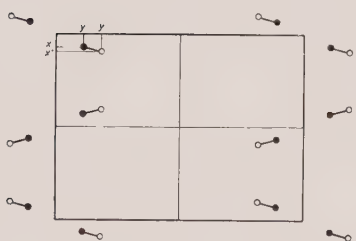
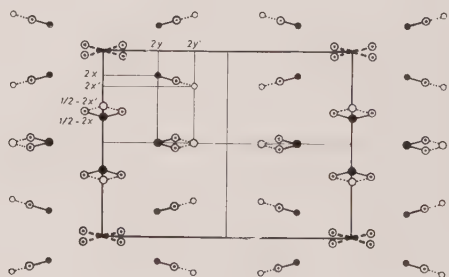
N° 7 : *pmg**(pmg)*

FIG. 7.

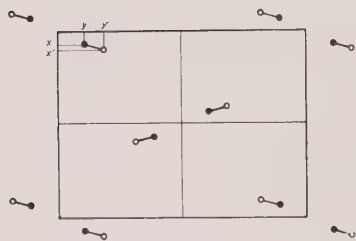
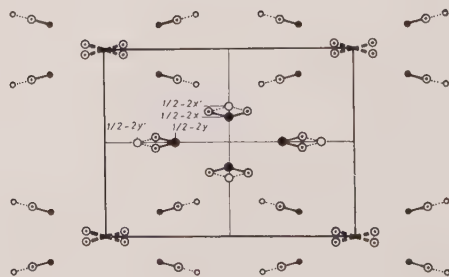
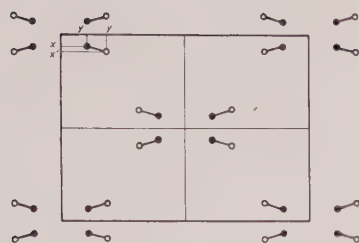
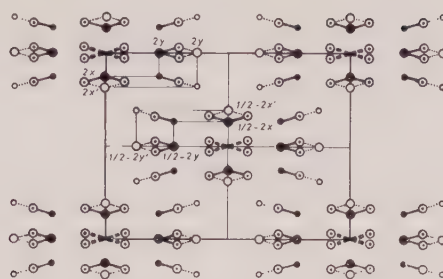
N° 8 : *pgg**(pgg)*

FIG. 8.



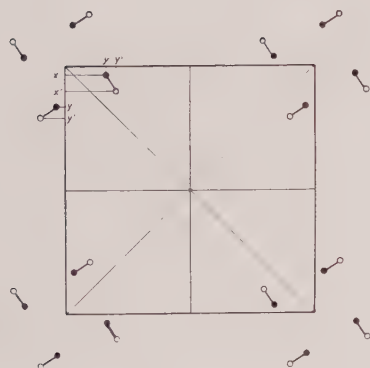


N° 9  $cm\bar{m}$

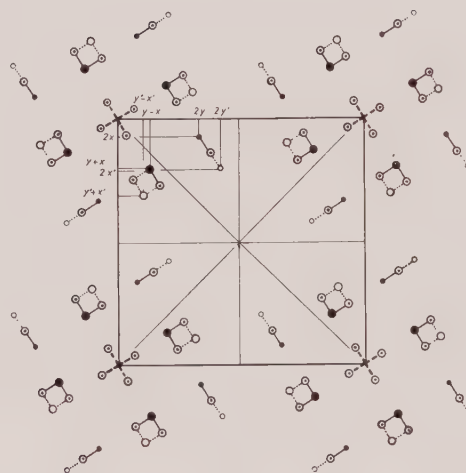


( $cm\bar{m}$ )

FIG. 9.

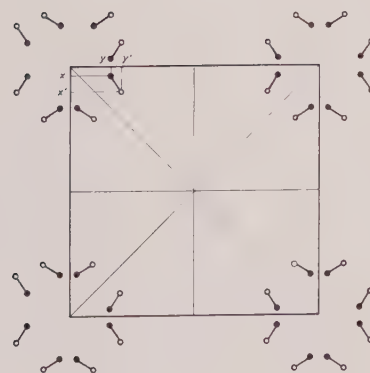


N° 10 :  $p4$

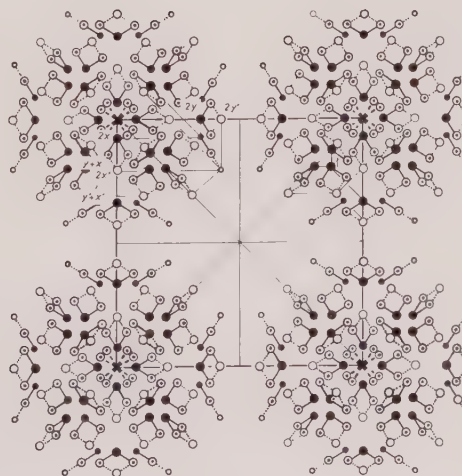


( $p4$ )

FIG. 10.



N° 11 :  $p4m$



( $p4m$ )

FIG. 11.

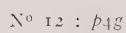


FIG. 12.



FIG. 13.

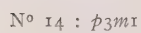
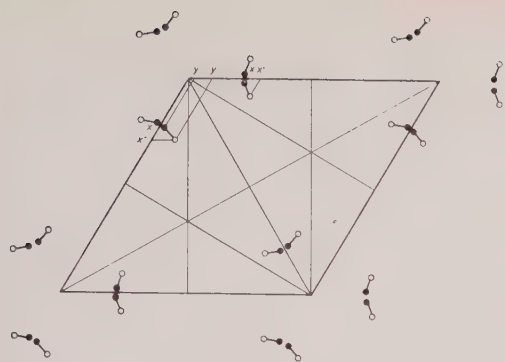
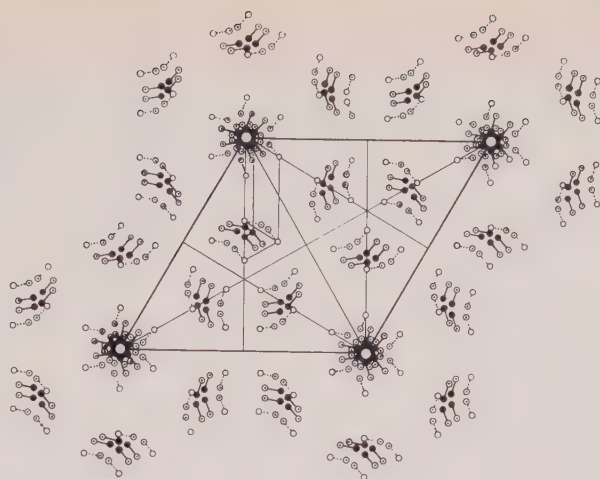


FIG. 14.

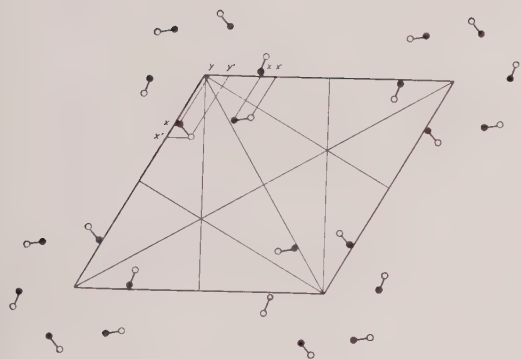


N° 15 :  $p31m$

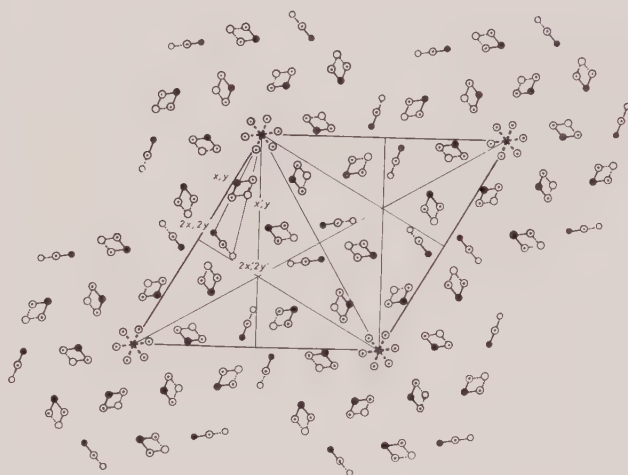


( $p6m$ )

FIG. 15.

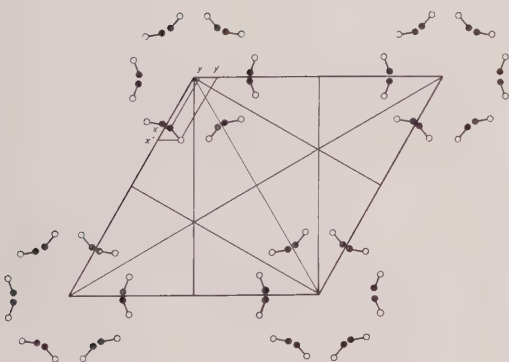


N° 16 :  $p6$

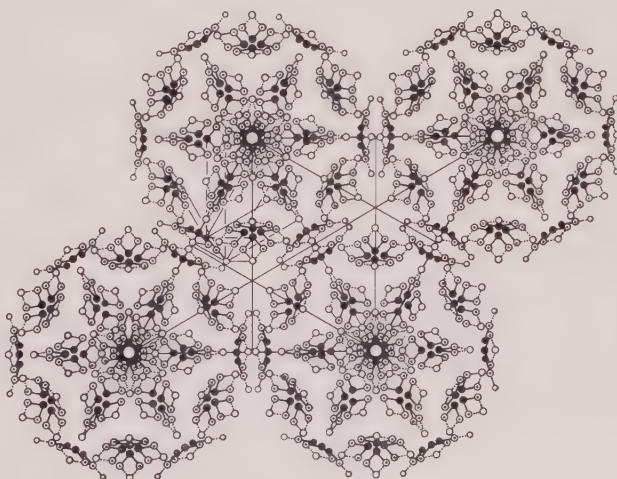


( $p6$ )

FIG. 16.



N° 17 :  $p6m$



( $p6m$ )

FIG. 17.



Il peut se faire que pour des raisons de symétrie deux vecteurs ou deux segments de natures différentes coïncident. L'extrémité commune des vecteurs est alors représentée par un cercle de plus grand diamètre ; les segments sont représentés par un trait discontinu.

Cette représentation permet de mettre en évidence les relations qui existent entre les pseudo-atomes : ils sont situés pour la plupart aux sommets de losanges dont les côtés sont parallèles et égaux aux segments  $A_i A'_i$  de la structure. Il suffit donc de connaître les positions de deux sommets opposés pour en déduire les positions des deux autres. Les coordonnées de ces sommets sont indiquées sur les diagrammes.

Dans les groupes rectangulaires (nos 3 à 9 inclus) tous les losanges sont égaux pour une structure donnée. On les obtient par construction simple à partir des pseudo-atomes situés en  $2x$ ,  $2y$  et  $2x'$ ,  $2y'$ .

Dans les groupes carrés (nos 10, 11, 12) le losange situé en position générale est un carré ; les losanges situés sur les parallèles aux côtés de la maille ou sur les diagonales appartiennent à deux catégories différentes : l'une, par exemple d'angle  $\alpha$  entre deux côtés adjacents, l'autre, d'angle  $\frac{\pi}{2} - \alpha$ . Ces losanges se déduisent des pseudo-atomes du losange situé en position générale, ou des pseudo-atomes situés en  $2x$ ,  $2y$  et  $2x'$ ,  $2y'$ , au moyen d'une construction très simple indiquée sur les diagrammes.

Dans les groupes hexagonaux (nos 13 à 17 inclus) une ou deux positions générales sont occupées par des losanges d'angle  $\frac{\pi}{3}$  ; les trois losanges situés sur les parallèles aux côtés ou aux diagonales de la maille ou encore sur les hauteurs s'en déduisent par construction. Pour ces derniers, l'angle que font deux côtés adjacents ont respectivement pour valeurs :  $\frac{\pi}{3} - \alpha$ ,  $\alpha$ , et  $\frac{\pi}{3} + \alpha$ .

### Exemple d'utilisation.

La figure 18 représente le diagramme de Patterson expérimental du chlorhydrate de triméthylaminoxide ( $(CH_3)_3NO \cdot HCl$ ) (Rérat, 1960), projeté sur le plan (001). La projection de la structure appartient au groupe n° 8 : pgg. La maille contient quatre unités asymétriques. Au

moyen des tables déjà citées (Buerger, 1959) on identifie rapidement les pseudo-atomes très denses correspondant aux distances Cl—Cl (cercles noirs). Ils sont situés en  $2x_{Cl}$ ,  $2y_{Cl}$  ;  $\frac{1}{2} - 2x_{Cl}$ ,  $\frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} - 2y_{Cl}$ . Chacun des deux derniers résulte de la superposition, par raison de symétrie, des extrémités de deux vecteurs.

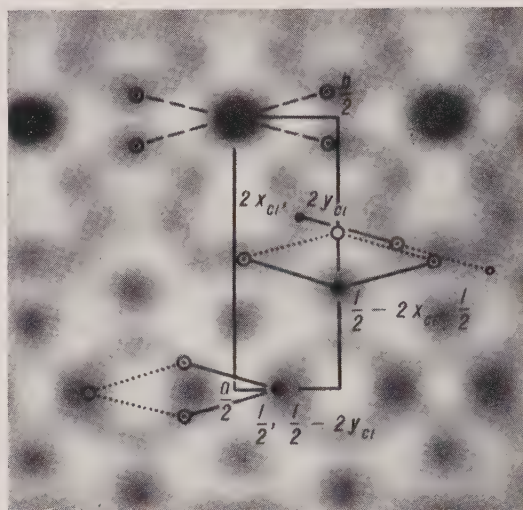


FIG. 18. — Diagramme de Patterson du chlorhydrate de triméthylaminoxide. Projection sur le plan (001).

Cl—Cl : ● ; Cl—X : ○ ; X—X : ○.

Utilisant la notation du paragraphe précédent, on suppose que  $A = Cl$  et  $A' = X$ , où  $X$  représente un atome dont la nature chimique n'est pas encore connue. Il est alors possible de déterminer les coordonnées des pseudo-atomes correspondant aux distances Cl—X (cercles blancs centrés par un point noir), en se reportant au schéma du groupe n° 8 (fig. 8). On choisit un maximum quelconque du diagramme (fig. 18), par exemple celui qui se trouve à l'extrémité du segment tracé en trait interrompu ou de l'un de ses homologues. Puis à partir des maximums précédemment identifiés, on construit une figure analogue à celle du groupe n° 8. Les pseudo-atomes ainsi obtenus doivent coïncider avec des régions du diagramme expérimental où la fonction de Patterson prend des valeurs importantes. Connaissant les vecteurs  $\overline{AA'}$  il est alors possible de remonter aux coordonnées de  $A'$ .

### BIBLIOGRAPHIE

- BUERGER, M. J. (1959). — *Vector Space*, John Wiley and Sons, New York.  
RÉRAT, C. (1960). — *Acta Cryst.*, 13, 63.

## COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1960). LXXXIII, 141.

### Sur la mobilité des ions Si et Al dans les Feldspaths en présence d'eau

PAR J. WYART ET G. SABATIER,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Par de récentes expériences (J. Wyart et G. Sabatier, 1958 et 1959) nous avons tenté de démontrer l'action de l'eau dans la mobilité des ions Si et Al à l'intérieur de cristaux de feldspath. Suivant des suggestions de M. R. Perrin (1959), nous avons repris ces expériences dans des conditions telles qu'elles paraissent, à nos yeux, démontrer d'une façon irréfutable ce rôle de l'eau.

Comme dans nos précédents essais nous sommes partis d'un « plagioclase potassique », préparé par échange d'une partie du sodium d'un labrador par du potassium, l'opération étant conduite dans du chlorure de potassium fondu à 900° C. Ce produit est homogène, et ne présente notamment aucune raie de l'orthose.

Pour le porter à température élevée sous forte pression d'un gaz inerte, nous avons utilisé le dispositif que représente la figure 1. Une bouteille d'azote chargée à la pression de 150 bars permet de remplir l'autoclave A, où l'on a placé le produit, à une pression que l'on mesure à l'aide du manomètre M. La vanne  $V_1$  est ensuite fermée, et l'autoclave chauffé à 600° C. Il est facile connaissant la température à laquelle l'autoclave a été rempli de calculer la pression qui s'établit à 600° C, en utilisant les constantes d'état de l'azote ; on peut négliger pour ce calcul le volume du tube capillaire T, dont la température est variable et mal connue ; ce volume représente en effet 1 % du volume total de l'autoclave. En fin d'expérience l'ouverture de la vanne  $V_1$  permet de s'assurer qu'il n'y a pas eu de fuite, et l'ouverture de la vanne  $V_2$  de vider l'autoclave.

Nous avons ainsi chauffé pendant trois jours le « plagioclase potassique » à 600° C sous une pression d'azote de 560 bars. Ce traitement ne produit aucun changement dans l'échantillon qui donne un diffractogramme strictement identique à celui obtenu avant chauffage.

Une autre partie de l'échantillon a été chauffée pendant 24 h à la même température et sous la même pression, mais cette fois une pression d'eau. Dans ces conditions, ainsi que l'avons nous déjà bien souvent observé, on obtient un produit dont le diffractogramme représente les raies principales de l'orthose, ce qui démontre le mouvement des ions Si et Al.

Le rôle catalytique de l'eau dans la transformation paraît donc irréfutable.

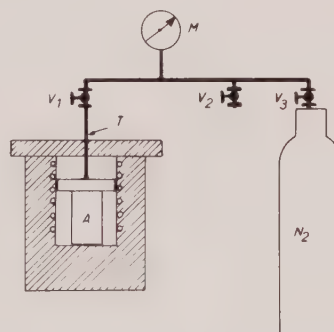


FIG. 1. — Schéma de principe du montage.

Nous signalerons pour terminer un fait curieux. Si l'on soumet à l'action de l'eau le produit chauffé sous forte pression d'azote, la mobilité des ions Si et Al se trouve ralentie, par rapport au plagioclase qui n'a subi aucun traitement. En effet il faut maintenant plusieurs jours de chauffage à 600° sous la pression d'eau de 560 bars pour faire apparaître les raies de l'orthose. Tout se passe comme si l'azote se fixant sur les défauts superficiels des cristaux, par lesquels la transformation doit probablement commencer, venait en perturber le cours.

#### BIBLIOGRAPHIE

PERRIN, R. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 325.  
WYART, J. et SABATIER, G. (1958). — *Bull.*

*Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 223.  
WYART, J. et SABATIER, G. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 216.

## Sur l'altération de la cordiérîte

PAR M. CHRISTOPHE MICHEL-LÉVY,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

L'altération de la cordiérîte provoque des pseudomorphoses d'aspects variés d'où une terminologie ancienne : aspasiolite, bonsdorffite, chlorophyllite, fahlunite, gigantomolite, pinite, praséolite, etc... Dana considère la fahlunite comme un simple produit d'hydratation, la pinite comme englobant les variétés ayant subi un apport en alcalis. A. Lacroix distingue d'une part la gigantomolite, avec plans nets de séparation  $p$  (001) de la cordiérîte et transformation en micas, et d'autre part, la pinite, pseudomorphose dépourvue de plans de séparation, constituée soit par des produits micacés cryptocristallins soit par de la matière colloïdale ; il considère que ces divisions sont sans importance et signale les deux types dans les mêmes gisements.

L'altération de la cordiérîte est loin d'être un processus simple. Si nous considérons un cristal de la cordiérîte de Bodenmais, au tout début de l'altération, nous constatons au moins cinq zones différentes de chaque côté de la fissure initiale (fig. 1). L'eau a pénétré le plus profondément,

permettant la transformation en chlorite (zone presque isotrope) alors que les lèvres de la fissure sont micacées. Malheureusement, l'épaisseur de chaque zone d'altération est trop faible pour permettre une étude aux rayons X. Par contre, des diagrammes ont pu être faits sur l'aspasiolite de Kragerö (Norvège) (quelques raies de chlorite), la fahlunite de Fahlun (raies de chlorites, certaines élargies), la praséolite de Bamle (chlorite), un gros cristal de pinite du microgranite de Manzat (Puy-de-Dôme) (diagramme de muscovite ou hydromuscovite assez pauvre en raies).

Il s'agit donc de produits souvent assez mal cristallisés s'apparentant soit aux chlorites (hydratation), soit aux micas blancs (hydratation avec apport de K et départ de Mg).

Nous avons essayé d'étudier expérimentalement l'altération hydrothermale de la cordiérîte en faisant agir sur une poudre de cordiérîte de Madagascar soit de l'eau pure, soit des solutions faiblement alcalines. La plupart des essais ont duré 7 jours.

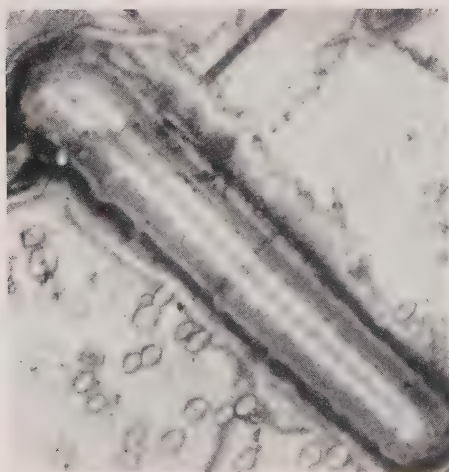


FIG. 1. — Cordiérîte de Bodenmais ; commencement d'altération.  $\times 1\ 500$ .

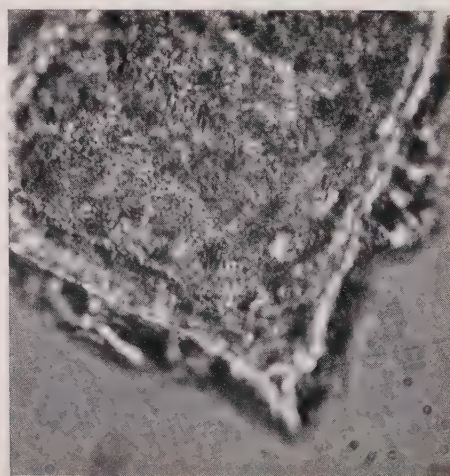


FIG. 2. — Grain de cordiérîte transformé ; ourlet de muscovite ; cœur d'hydrophlogopite.  $\times 2\ 300$ .



Dans l'eau pure, il se produit une faible altération au-dessous de 450°. Les grains de cordiérite deviennent laiteux et se couvrent d'une pellicule d'altération qui, aux rayons X, donne quelques raies indiquant une chlorite. Pas d'altération au-dessus de 450°, domaine où la cordiérite est stable et où l'on peut réaliser sa synthèse hydrothermale. Dans des solutions potassiques diluées (1 % à 2 ‰ ; la concentration de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  dans l'eau a plus d'importance que la proportion par rapport à la cordiérite), l'attaque est forte, avec un maximum, semble-t-il, vers 350°. A cette température, pour une concentration de 1 %, le cœur des grains est transformé en une hydrophlogopite probable, le bord, en muscovite (fig. 2). Il y a eu pénétration de potasse jusqu'au cœur,

mais le Mg n'a pu se dissoudre dans l'eau que dans la croûte superficielle. A 300°, la transformation en mica est partielle. A 200°, l'altération est très faible ; et il semble qu'il se forme de la chlorite, malgré la présence de potasse. Entre 400 et 500°, toujours pendant des expériences de 7 jours, l'altération de la cordiérite n'est pas complète ; elle est sensiblement plus forte lorsqu'on ajoute de l'alumine.

Ces quelques expériences aident à comprendre pourquoi la cordiérite est si souvent altérée dans des roches soumises aux passages de solutions hydrothermales et combien son état de conservation dépend des conditions locales de température et de milieu chimique.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1960). LXXXIII, 143-4.

## Sur l'existence de macles dans les cristaux d'halogénures d'argent <sup>(1)</sup>

PAR A. DE CUGNAC ET H. CHATEAU,

Laboratoires Kodak-Pathé, Vincennes.

Une récente étude aux rayons X par Berriman et Herz (1951), de monocristaux tabulaires de BrAg indique l'existence de cristaux macclés suivant leur grande face (111). Hamilton et Brady (1958) ont abouti à une conclusion analogue lors d'une étude au microscope électronique de petits grains de BrAg (1 à 2  $\mu$  de diamètre).

Dans le présent travail, effectué sur des échantillons de ClAg et BrAg, nous avons appliqué simultanément deux techniques à l'étude d'un même cristal : diffraction de rayons X et examen au microscope optique.

### Préparation et caractéristiques des cristaux.

Les mesures ont porté sur des cristaux de 100 à 500 microns de diamètre, obtenus par précipitation à partir de solutions saturées de l'halogénure d'argent dans un solvant approprié. Afin d'être certains que les macles observées sont un phénomène général, on a utilisé trois solvants. Les deux premiers : ammoniacque et hydracide halogéné sont bien connus, le troisième est une solution saturée

d'halogénure alcalin dans la diméthylformamide, dont le pouvoir complexant est élevé à l'égard des halogénures d'argent (Moncet et Chateau, 1960).

Une précipitation lente à partir de ces solutions est obtenue soit par évaporation, soit par refroidissement lent : cette technique permet aux cristaux de croître considérablement.

ClAg et BrAg cristallisant tous deux sous la forme c. f. c., les faces cristallines les plus couramment rencontrées dans ces gros cristaux sont les faces {111} et les faces {100}. En fait, ces dernières n'existent dans les échantillons étudiés que combinées aux faces {111}.

Les octaèdres sont le plus souvent tabulaires.

### Étude aux rayons X.

On effectue des diagrammes de Laue en direct et en retour, perpendiculairement à la face (111) de grand développement. De nombreux cristaux de BrAg et de ClAg ont été étudiés suivant cette technique. La source de rayons X est un tube à anticathode de cuivre fonctionnant sous 45 kV et 6 mA.

Le cristal est fixé par de la graisse de silicone sur un support en triacétate de cellulose mince tendu perpendiculairement aux rayons X. La

(1) Communication n° 2071 V des Laboratoires de Recherches Kodak-Pathé.

face (III) de grand développement est appliquée contre le support.

Sur quelques échantillons on obtient des diagrammes à symétrie ternaire qui correspondent bien à la diffraction sur un monocristal. Mais une proportion importante des cristaux étudiés, environ 45 % dans le cas du BrAg et 20 % dans le cas du ClAg, donnent un diagramme de Laue à symétrie sénaire. Ces diagrammes sont décomposables en deux diagrammes de monocristal identiques aux précédents et superposables par rotation de  $60^\circ \pm 1^\circ$  autour de leur centre. Il y a presque toujours une différence d'intensité entre les deux diagrammes. Celle-ci est parfois invisible à l'œil mais peut être mise en évidence par analyse du cliché au microdensitomètre Vassy.

Les cristaux étudiés sont donc constitués de deux ou plusieurs individus monocristallins en relation de macles, les uns par rapport aux autres, le seul élément de macle étant l'axe perpendiculaire à la face de grand développement.

En ce qui concerne la répartition des individus dans l'échantillon, on a pu prouver qu'ils forment des lamelles superposées, parallèles à la face de grand développement.

Il reste à déterminer le nombre d'individus superposés constituant le cristal maclé. Les clichés en retour obtenus en présentant vers la source des rayons X, successivement, les deux faces de grand développement du cristal permettent de savoir s'ils sont en nombre pair ou impair. L'expérience montre que ce nombre est toujours pair.

### Examen au microscope.

Un microscope stéréoscopique muni d'une platine goniométrique montre également la présence de cristaux maclés. Les macles observées comportent toujours deux individus.

L'observation microscopique d'un grand nombre de cristaux conduit à une remarque intéressante : pour la plupart des macles (de 70 à 80 %), le contour de la face à grand développement est triangulaire. Or, les macles à contour hexagonal présentent des angles rentrants et sont probablement moins stables.

### Conclusions.

L'ensemble des résultats de cette étude par diffraction des rayons X et observation microscopique prouve que le chlorure et le bromure d'argent sont susceptibles de présenter des macles [III] accolées suivant (III). Ceci confirme les résultats de Berriman et Herz et ceux de Hamilton et Brady obtenus sur BrAg.

La proportion de cristaux maclés identifiés est assez importante ; la macle étant observée principalement dans les cristaux à faciès tabulaire. Cette proportion est plus grande dans le cas du bromure que dans le cas du chlorure d'argent qui est moins souvent tabulaire.

Il est possible de supposer que des cristaux maclés existent également dans les émulsions photographiques, principalement dans celles qui sont constituées en majeure partie de cristaux tabulaires. Ce résultat doit être considéré lors de l'étude des sous-structures des grains de ces émulsions.

En comparant les résultats de numérations de grains faites par microscopie, à ceux que donne le dénombrement des ponctuations dans les anneaux de diffraction de Debye-Scherrer, on a, en effet, montré que les grains devaient présenter une sous-structure. Mais, pour obtenir des résultats corrects à partir de ces mesures, il nous semble nécessaire de tenir compte aussi de l'éventualité de l'existence des macles.

### BIBLIOGRAPHIE

- BERRIMAN, R. W. et HERZ, R. H. (1957). — *Nature*, G. B., 180, 239.  
 HAMILTON, J. F. et BRADY, L. E. (1958). — *J. Appl. Phys.*, U. S. A., 29, 994.  
 MONCET, M. C. et CHATEAU, H. (1960). — A paraître.

## Présentation de la nouvelle carte des richesses minérales de la France

PAR R. HOUDAILLE,  
B. R. G. M.

Une carte portant ce nom avait été éditée en 1951, par les Éditions Géographiques de France, avec des documents fournis par le Service des Mines. Elle est maintenant périmée. Le Ministère de l'Industrie a chargé le Bureau de Recherches Géologiques et Minières et le Bureau de Documentation Minière d'établir cette nouvelle édition qui est plus précise et plus détaillée.

La carte a été dessinée sur le fond topographique de la Carte de France au 1/1 000 000 de l'I. G. N., les accidents tectoniques majeurs, tels qu'ils sont marqués sur la Carte géologique de la France au 1/1 000 000<sup>e</sup>, ainsi que les terrains cristallins, métamorphiques et antécambriens (en rose sur la carte) ont été reportés de manière à souligner la liaison des gisements miniers avec la géologie.

Afin de simplifier la carte et de donner des renseignements actuels, seuls les gisements miniers et les principales carrières (des matières figurant à la légende) en exploitation ou en recherches, ont été reportés. Une exception a été faite pour les métaux autres que le fer où l'on a figuré toutes les concessions actuellement existantes, en distinguant toutefois celles qui sont en activité. Ceci permet de donner une meilleure idée des provinces métallifères.

La liste des gisements en activité a été adressée grâce aux états de production communiqués au Service des Mines et centralisés au B. D. M. Elle a été complétée par des renseignements fournis par les Ingénieurs des Mines et les Ingénieurs du B. R. G. M. compétents. Cette liste a été arrêtée au 1<sup>er</sup> avril 1959.

Les emplacements et contours des différents titres miniers ont été reportés d'après des documents existants au B. R. G. M. et d'après l'Atlas

de la France au 1/50 000<sup>e</sup>, tenu à jour au B. R. G. M. qui contient, outre les emplacements de sondages, les périmètres des différents titres miniers. Dans le cas où le périmètre est trop petit, on s'est contenté de mettre un cercle. Pour les carrières, les figurés qui ont une forme et une dimension fixes, ont été centrés sur la commune ou le plus près possible.

Cette carte étant surtout administrative, on y a reporté les limites des arrondissements minéralogiques. La situation administrative des différents gisements est indiquée par la typographie. Parmi les matières concessibles, on a fait quatre grandes divisions.

1<sup>o</sup> Les combustibles, portés en noir (charbon, lignites, pétrole et gaz naturel, schistes bitumineux et calcaires asphaltiques<sup>1</sup>).

2<sup>o</sup> Le fer et les minerais s'y rattachant, indiqués en rouge (fer, manganèse, pyrite).

3<sup>o</sup> Les autres métaux, figurés en bleu (uranium, plomb, zinc, cuivre, argent, tungstène, étain, bismuth, or, arsenic, antimoine).

4<sup>o</sup> En vert, on a reporté les bauxites (quoique non concessibles) le sel et la potasse.

Les matériaux dits de carrière sont indiqués soit par des signes noirs (spath, fluor, baryte, talc, amiante), soit par des signes de couleur (ardoises, kaolins, ocre, craies phosphatées et également minières de fer).

Les matériaux de construction — pierres à bâtir, balastières, carrières d'argiles ou de matériaux à ciment — ne sont pas mentionnés.

Cette carte est en vente au B. R. G. M., 74, rue de la Fédération, Paris, 15<sup>e</sup>, où l'on peut se la procurer au prix de 15 NF. Les envois se font en port dû. Le paiement se fait d'avance ou contre remboursement.



## Méthode graphique de détermination des paramètres dans les systèmes quadratique et hexagonal

PAR L. GATINEAU,

Institut National de Recherche Chimique Appliquée, Paris.

La méthode que nous proposons n'a pas pour but la détermination « exacte » des paramètres, par l'élimination des erreurs systématiques, mais permet, dans le cadre d'un travail de « routine », de donner rapidement une valeur de ces paramètres avec une précision acceptable. Elle permet de mettre en évidence les réflexions entachées d'erreurs accidentelles (mesures défectueuses, ambiguïté sur les valeurs des indices, etc.) par comparaison avec l'ensemble du groupe de réflexions considérées. Elle évite les calculs fastidieux qui résulteraient d'une solution algébrique : résolution de groupes d'équations correspondant aux raies considérées prises deux à deux ; dans l'exemple ci-dessous les 10 réflexions utilisées auraient conduit à résoudre 45 groupes d'équations.

Les distances interréticulaires sont données par les formules :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \text{ système quadratique}$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \text{ système hexagonal}$$

Posons  $s^2 = h^2 + k^2$  dans un cas ou  $\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)$  dans l'autre cas. Nous pouvons écrire

$$s^2 d^2 = a^2 - l^2 d^2 \frac{a^2}{c^2} \quad (1)$$

Si pour chaque raie considérée nous portons  $s^2 d^2$  en fonction de  $l^2 d^2$ , l'ordonnée à l'origine de la droite nous donnera  $a^2$  et le point où cette droite coupe l'axe des abscisses  $c^2$ .

Si une précision plus grande est nécessaire ou si une valeur probable de  $a$  ou de  $\frac{a}{c}$  est connue, soit

$a'$  et  $\frac{a'}{c}$ , la formule (1) peut être modifiée :

— pour le calcul de  $a^2$  :

$$s^2 d^2 + l^2 d^2 \frac{a'^2}{c'^2} = a^2 - l^2 d^2 \left( \frac{a^2}{c^2} - \frac{a'^2}{c'^2} \right) \quad (2)$$

— pour le calcul de  $\frac{a^2}{c^2}$

$$\frac{s^2}{l^2} - \frac{a'^2}{l^2 d^2} = (a^2 - a'^2) \frac{1}{l^2 d^2} - \frac{a^2}{c^2} \quad (3)$$

Cet artifice de calcul permet d'utiliser une échelle plus grande pour les ordonnées, les droites tendant vers des horizontales quand  $a'$  tend vers  $a$  et  $\frac{a'}{c}$  tend vers  $\frac{a}{c}$ .

APPLICATION : vérification des paramètres d'une hématite de synthèse. Nous avons utilisé 10 raies en retour ( $\theta > 50^\circ$  avec  $\text{CoK}\alpha$  filtré).

L'application de la formule (1) donne  $a = 5,03 \pm 1$  et  $c = 13,70 \pm 5$  (fig. 1).

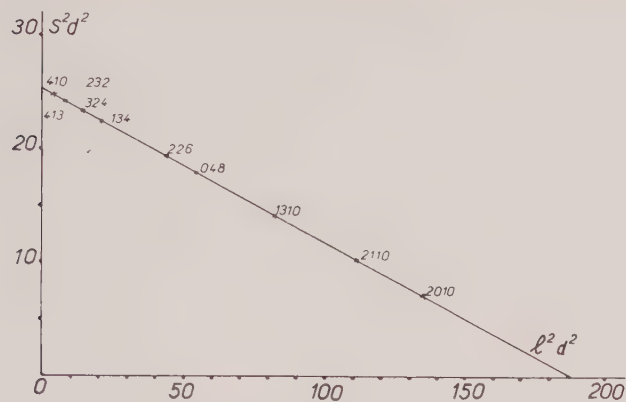
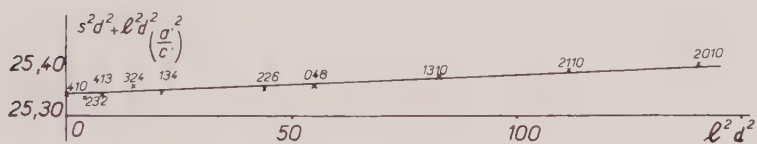
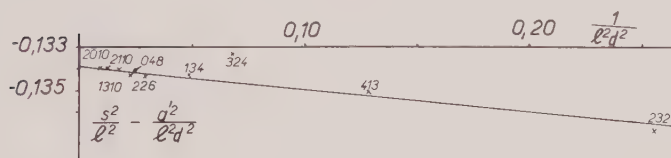
Le calcul plus précis de  $a$  (formule (2) en utilisant  $\frac{a'^2}{c'^2} = 0,1345$  conduit à donner à  $a$  la valeur

$5,035 \pm 1$  (fig. 2 a), celui de  $\frac{a^2}{c^2}$  (formule (3) en utilisant

$a' = 5,035$ , donne pour  $\frac{a^2}{c^2}$  :  $0,1339 \pm 1$  (fig. 2 b) et pour  $c = 13,76 \pm 1$ .

Les valeurs indiquées ci-dessus pour les erreurs sont celles fournies par les variations possibles du tracé des droites.

A titre de comparaison les paramètres de l'hématite publiés récemment par Bernal, Dasgupta et Mackay (1959) sont  $a = 5,0345$ ,  $c = 13,749$  ( $\frac{a^2}{c^2} = 0,13408$ ). D'autre part la valeur de  $\frac{a^2}{c^2}$  calculée à partir de l'angle des arêtes du rhomboèdre ( $\alpha = 55^\circ 17'$ ) est de  $0,1342$ .

FIG. 1. — Droite donnant directement  $a^2$  et  $c^2$  en première approximation.FIG. 2 a. — Droite donnant  $a^2$  en fonction de  $\frac{a^2}{c^2}$  approché.FIG. 2 b. — Droite donnant  $\frac{a^2}{c^2}$  en fonction de  $a^2$  approché.

## BIBLIOGRAPHIE

BERNAL, J. D., DASGUPTA, D. R. et MACKAY, A. L. (1959). — *Clay Miner. Bull.*, 4, n° 21, 15.

## Revue des espèces minérales nouvelles

PAR C. GUILLEMIN, F. PERMINGEAT ET R. PIERROT,  
B. R. G. M., Paris.

### ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

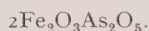
*Chim.* — Propriétés chimiques.  
*Crist.* — Propriétés cristallographiques.

*Disc.* — Discussion.  
*Etym.* — Étymologie.  
*Gis.* — Gisements.

*Obs.* — Observations.  
*Opt.* — Propriétés optiques.  
*Phys.* — Propriétés physiques.

### ANGELELLITE

P. RAMDOHR, F. AHLFED, F. BERNDT. — Angelellite, arséniate de fer triclinique. — *Neues Jahrbuch Mineralogie*, 1959, 7, 145.



*Crist.* — Triclinique, les valeurs sont données dans une autre publication.

*Phys.* — Cristaux d'environ 1 cm de long, brun foncé, éclat semi-métallique proche de l'éclat de la blende — la poussière est jaune marron à jaune — en esquilles, transparent, rouge-brun — clivage net, mais généralement cassure conchoïdale.

Dureté : 5,5,  $d$  (mesuré) = 4,87,  
 $d$  (calculé) = 4,86.

*Opt.* — Les esquilles transparentes sont anisotropes et fortement pléochroïques :

$n_g \simeq 2,40$ ,  $n_p \simeq 2,17$ , biréfringence = 0,27.

*Chim.* —

	I	II	III
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	55,8	43,8	59,3
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	32,2	24,5	28,2
SiO <sub>2</sub> . . . . .	5,81	2,61	2,73
SnO <sub>2</sub> . . . . .	2,92	0,43	0,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,82	2,15	1,26
Ins. . . . .	—	25,62	8,16
	99,55	99,11	100,04

Les analyses permettent d'adopter la formule  
2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

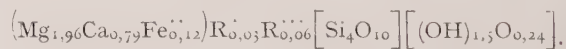
*Gis.* — Provient des mines d'étain de Pullulus,

dans la partie nord des Andes argentines, dans des andésites très minéralisées en oxydes de fer.

*Étym.* — En l'honneur du Dr V. ANGELLELLI, géologue argentin.

### CALCIOTALC

D. P. SERDIOUTCHENKO. — Un nouveau minéral, le calciotalc. — *Zapiski Vses Mineral Ob.*, 1959, 88, 298



*Crist.* — Le diagramme obtenu est très différent de celui de l'actinolite, proche, mais non identique à celui du talc. Les premières raies du diagramme de poudre sont :

9,25	9	2,723	2	1,858	2
8,882	2	2,592	1	1,718	1
4,503	4	2,469	5	1,677	3
3,414	5	2,213	1	1,551	1/2
3,079	9	2,090	1	1,518	6

*Phys.* — Cristaux allongés, cassure esquilleuse ; gris, assez dense, la dureté est supérieure à 2, éclat soyeux à nacré ; ne présente le touché savonneux du talc qu'après broyage.

*Opt.* — Incolore en lumière transmise. Biaxe négatif avec 2 V très faible. Allongement positif, extinction droite.

$n_g = 1,583 \pm 0,002$ ,  $n_p = 1,565 \pm 0,002$ .

*Chim.* — Analyse par VSEGEI.



constituants	% en poids	nombre moléculaire
SiO <sub>2</sub> .....	60,94	1 016
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,23	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,80	5
FeO.....	2,16	30
MnO.....	0,04	—
MgO.....	20,00	496
CaO.....	11,18	200
Na <sub>2</sub> O.....	0,29	4
K <sub>2</sub> O.....		
CO <sub>2</sub> .....		
Cl.....	néant	
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> .....	3,40	190
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> .....	0,98	
	100,02	

PbCl <sub>2</sub> .....	30,16
PbO.....	69,50
CaO.....	0,30
H <sub>2</sub> O.....	0,79

Il est possible d'interpréter l'analyse de deux manières qui conduisent respectivement aux formules :

$Pb_{16}Cl_8 (O,OH)_{16-x}$  avec  $x = 2,6$  ou  $4Pb_4Cl_2O_3$ , selon que l'on considère ou non que l'eau est un constituant du minéral.

*Gis.* — Le minéral a été recueilli vers 1925 à Langban (Suède) dans des fissures d'hausmanite, de manganophyllite, parfois associé au cuivre natif. Le matériel utilisé provient du Muséum d'Histoire Naturelle de Suède.

*Étym.* — En l'honneur du Dr Ragnar BLIX, chimiste qui a étudié beaucoup de minéraux de Langban.

le rapport CaO/MgO est de 2/5. L'analyse conduit à la formule :

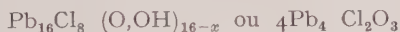


*Gis.* — Découvert dans la région d'Aldan (Yakoutie méridional) dans le bassin de la rivière Leglière, dans un gisement de phlogopite, associé au talc et à l'actinolite, près du ruisseau Medvejü, dans des roches métamorphiques à diopside et hornblende. Probablement formé aux dépens de l'actinolite.

*Disc.* — Reconnu comme espèce valable mais différemment interprété par BELOV dans la même publication.

### BLIXITE

Olof GABRIELSON, A. PARWEL et F. E. WICKMAN. — Blixite, un nouvel oxychlorure de plomb de Langban. — *Arkiv. Mineralogi Geologi.*, 1958, 411



*Crist.* — Orthorhombique avec  $a = 5,832 \pm 0,003$  Å,  $b = 5,964 \pm 0,005$  Å,  $c = 25,47 \pm 0,02$  Å.

Les premières raies du diagramme de poudre sont (CuKα)

6,39	4	2,83	6	2,12	6	1,786	2
5,53	3	2,59	1	2,04	6	1,715	5
3,88	8	2,40	1	1,933	1	1,700	1
3,18	5	2,21	1	1,884	1	1,688	4
2,93	10	2,15	5	1,820	2	1,660	8

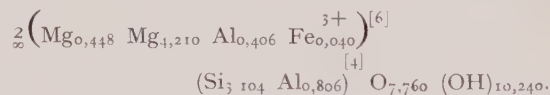
*Phys.* — Jaune pâle, éclat vitreux à soyeux, dureté = 3,  $d = 7,35$  non fluorescent.

*Opt.* — Extinction parallèle au clivage visible, le plan des axes optiques lui est perpendiculaire. Biaxe positif avec  $2V \simeq 80^\circ$ ,  $n_p \simeq 2,05$ ,  $n_g \simeq 2,20$ .

*Chim.* — Analyse par A. PARWEL :

### HYDROAMESITE

J. ERDELYI, V. KOBLENCZ, N. S. VARGA. — Hydroamesite, un nouveau minéral des cavités du basalte des Monts Halaps, dans la région de Plattensee. — *Acta. Geol. Acad. Sci., Hung.*, 1959, 6, 95



*Crist.* — Monoclinique avec  $a = 5,27$  Å,  $b = 9,20$  Å,  $c = 14,60$  Å,  $\beta = 90^\circ 59'$ .

Groupe spatial P 2/m — isomorphe de l'hydroantigorite. Les raies intenses du diagramme de poudre sont : 7,30 (9) 3,61 (9) 4,54 (6) (CoKα, filtre Fe).

*Phys.* — Inclusions blanches ressemblant à de la porcelaine émaillée qui remplissent les cavités du basalte.

Dureté = 2,5-3,  $d = 2,35$ .

*Opt.* — Indice moyen  $n \simeq 1,560$ , biréfringence = 0,001.

*Chim.* — Analyse par N. S. VARGA :

		Recalculé à 100
SiO <sub>2</sub> .....	32,32	34,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11,50	12,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,56	0,60
FeO.....	0,15	—
MgO.....	32,61	35,02
MnO.....	0,13	—
CaO.....	2,01	—
K <sub>2</sub> O.....	0,03	—
Na <sub>2</sub> O.....	0,02	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,06	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> .....	3,13	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> .....	15,98	17,20
CO <sub>2</sub> .....	1,84	—
	100,34	100,00

## Nouvelles données

## CALCIOTALC

N. V. BELOV. — Du calciotalc de D. P. SERDIOUTCHENKO. — *Zapiski Vses Mineral Ob.*, 1959, 88, 305.

L'auteur considère que le remplacement de Mg par Ca ne devrait pas influencer sur la dureté, ni sur le toucher talqueux.

On pourrait admettre que le calciotalc serait plus proche d'une margarite magnésienne dépourvue d'aluminium (la dureté de la margarite est supérieure à 3).

Mise à part la question étymologique, l'auteur considère que le minéral décrit est bien une nouvelle espèce.

## BERZELIITE

R. BLIX et F. E. WICKMAN. — Contribution à la connaissance de la berzeliite. *Arkiv. Mineralogi Geologi*, 1959, 417.

Plusieurs analyses ont été effectuées sur des berzeliites provenant de Langban, Sjögruvan et Nordmarken — la formule théorique pour la berzeliite  $\text{Ca}_2\text{Na}(\text{Mg}, \text{Mn})_2(\text{AsO}_4)_3$  n'est pas toujours satisfaite par les résultats de ces analyses.

Selon le type d'association, des remplacements sont possibles et l'étude de la paragenèse explique les variations des analyses. Il faut noter que l'étude de plusieurs échantillons a montré que bon nombre de minéraux appelés berzeliite (de Langban en particulier) étaient en fait de la caryinite, de l'adelite et du grenat. Par contre il a été trouvé les termes extrêmes de berzeliite contenant uniquement Mn ou Mg — il semble même qu'ils soient plus communs que les termes intermédiaires.

## CARYINITE

Kurt BOSTROM. — Composition chimique et symétrie de la caryinite. *Arkiv. Mineralogi Geologi*, 1957, 333.

*Crist.* — Monoclinique  $\text{P}2_1/c$ .

$a = 11,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,17 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,87 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 99,0 \pm 0,1^\circ$ .

Les raies intenses du diagramme de poudre sont :

2,868  $\downarrow$   
2,849  $\downarrow$  10  
2,686 — 5  
3,03 — 3  
3,29 — 2

*Chim.* — L'ancienne analyse de Manzelius (1895), corrigée, jointe à une nouvelle analyse, permet de donner la formule suivante :

$(\text{Pb}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Mn})_3 (\text{Mg}, \text{Mn})_2 (\text{AsO}_4)_{3-y} (\text{OH})_y$ .

Nombre de molécules par maille : 4.

## ANGELELLITE

K. WEBER. — Étude cristallographique de l'angelellite. *Neues Jahrbuch Mineralogie*, 1959, 7, 152.

*Crist.* — Triclinique :

$a = 5,03 \text{ \AA}$   $\alpha = 114^\circ 4$   
 $b = 6,49 \text{ \AA}$   $\beta = 116^\circ 4$   
 $c = 7,11 \text{ \AA}$   $\gamma = 81^\circ 9$   
 $z = 1$

Le clivage est 001 — allongement sur  $a$ .

Les raies fortes du diagramme de poudre sont les suivantes :

3,152 (10), 2,958 (8), 2,997 (7).

Les faces des cristaux sont (001) (100) (021) (101).

## SCARBROÏTE

A. J. DUFFIN, P. J. GOODYEAR. — Étude cristallographique et thermique de la scarbroïte. *Mineral. Mag., G. B.*, 1960, 32, 353.

$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 12\text{Al}(\text{OH})_3$ .

*Crist.* — Triclinique avec :

$a = 9,94 \text{ \AA}$   $\alpha = 98,7$   
 $b = 14,88 \text{ \AA}$   $\beta = 96,5$   
 $c = 26,47 \text{ \AA}$   $\gamma = 89^\circ$

La structure est du type gibbsite.

L'étude thermique montre la présence de trois phases :

- 1) hydroscarbroyte — instable.
- 2) scarbroïte, à partir de  $40^\circ$ .
- 3) métascarbroyte, à partir de  $130^\circ$ .

*Disc.* — L'identité du minéral étudié avec la description originale de VERNON (1829) est fondée uniquement sur la densité et les indices de réfraction. Il n'y a pas de diagramme de poudre de la scarbroïte originale.

## GLOTTALITE — CHABAZITE

H. HEY. — *Mineral. Mag., G. B.*, 1960, 32, 421.

L'échantillon de glottalite décrite en 1836 par THOMSON (B. M. 33 936) présente un diagramme de poudre parfaitement identique à la chabazite de Tchécoslovaquie (B. M. 44 735).

La teneur de 21 % d' $\text{H}_2\text{O}$  donnée par la glottalite est considérée comme une erreur d'analyse

## BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1960). LXXXIII, 151-3.

**Nouveau traité de chimie minérale**, publié sous la direction de Paul PASCAL, membre de l'Institut, professeur honoraire à la Sorbonne.

TOME VII (2 fascicules) : scandium, yttrium, éléments des terres rares, actinium, par M. BOUISSIÈRES, M<sup>me</sup> GAUME-MAHN, M<sup>lle</sup> HENRY LA BLANCHETAIS, MM. LORIERIS et TROMBE, éditeur : Masson, Paris, 1959, 2 vol., 1 474 pages, 551 figures, 363 tableaux, 175 × 260, prix : brochés : 180 NF, cartonnés toile : 200 NF.

Avec le tome VII commence une série de volumes du *Traité de Chimie Minérale* dont le contenu a bénéficié d'une si grande quantité de découvertes récentes, qu'il a été nécessaire de couper les tomes prévus en plusieurs fascicules, parfois aussi importants que les plus gros des volumes déjà parus. Ainsi se présenteront les tomes VII-XIII-XV et XVII.

Le tome VII est consacré à une portion importante du groupe III de Mendéléïeff. Il est consacré presque tout entier aux *Éléments des terres rares*, auxquels ont été adjoints le *Scandium* et l'*Yttrium* qui les précèdent, et l'*Actinium* qui les suit dans la classification naturelle.

MM. Trombe et Loriers, M<sup>me</sup> Gaume-Mahn, M<sup>lle</sup> Henry la Blanchetais ont conjointement rédigé l'article groupant les 16 premiers éléments, M. Bouissières s'est réservé l'actinium.

Par une dérogation exceptionnelle au plan général de l'ouvrage, et afin de donner à ces deux fascicules une sorte d'encyclopédie des Terres rares, les alliages fournis par les éléments de cette dernière catégorie ont été décrits en détail dans le deuxième fascicule. Au total, l'ouvrage comporte ainsi 1 474 pages de texte, sans compter les 39 pages d'introduction ; il contient 442 figures et 3 823 références bibliographiques.

*Tomes à paraître :*

Tome XIII (2 fasc.) = Oxygène. Oxyde. Soufre. Sélénium. Tellure. Polonium.

Tome XV (2 fasc.) = Uranium et transuraniens.

**Elements of crystallography and mineralogy**, par F. Alton WADE et Richard B. MATTOX, éditeur : Harper, New York, 1960, 1 vol., 332 pages, 327 figures, 160 × 240, prix : \$ 7.50.

Voici un livre essentiellement pratique, qui comporte le minimum de théorie (quelques définitions simples concernant les états de la matière, la classification des éléments). Par contraste, le chapitre consacré à la cristallographie géométrique est très développé et abondamment illustré. On passe ensuite assez rapidement à la composition chimique des minéraux et à la classification des silicates d'après Bermann ; puis à l'étude des propriétés physiques et chimiques qui permettent l'identification des minéraux. Suivent 100 pages consacrées à la minéralogie descriptive, dans l'ordre adopté par Dana ; puis un bref chapitre de minéralogie économique.

Ce livre s'adresse à des étudiants ayant des bases scientifiques limitées (limited scientific backgrounds) ; c'est pourquoi le dernier chapitre sur la minéralogie génétique et les associations de minéraux reste dans les généralités, et comme l'auteur l'indique, pourrait plutôt servir d'introduction, d'aperçu sur l'étendue du sujet.

L'ouvrage se termine par un appendice sur l'emploi de la projection stéréographique et un index des minéraux et des matières.

M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY.

\* \* \*

**Mineral equilibria at low temperature and pressure**, par R. M. GARRELS, éditeur : Harper and Brothers, New York, 1960, 1 vol., 254 pages, 65 figures, 160 × 240, prix : \$ 6.90.

Les applications quantitatives de la thermodynamique à l'étude des équilibres minéralogiques étaient jusqu'à ces dernières années fort rares. En effet les tables de constantes sont riches en données thermodynamiques utilisables à température am-

\* \* \*



biente, mais remarquablement avares de renseignements pour les températures élevées qui intéressent particulièrement les minéralogistes.

Il existe pourtant une vaste et intéressante gamme de transformations minéralogiques se produisant à température ambiante — par exemple les transformations affectant les minéraux des filons métallifères à leur affleurement — pour lesquelles les données thermodynamiques étaient à la fois bien connues et remarquablement inemployées. Le bel ouvrage de R. M. Garrels vient combler cette lacune.

Le premier tiers de ce livre est destiné à donner au lecteur une idée précise des concepts physico-chimiques utilisés par la suite : loi d'action de masse, énergies libres standard, activités, potentiel d'oxydation-réduction,  $pH$ . Ces chapitres ne ressemblent en rien aux introductions physico-chimiques que l'on trouve parfois dans les ouvrages géologiques, et dont l'hermétisme est tel que le lecteur ne peut guère y apprendre que ce qu'il sait déjà ; il s'agit au contraire d'un exposé détaillé, remarquable par son souci pédagogique.

La seconde partie du livre décrit les diagrammes d'équilibre de nombreux systèmes en fonction de variables diverses : pressions partielles de gaz,  $pH$ , potentiel d'oxydo-réduction. La plupart de ces diagrammes ont été donnés pour la première fois par R. M. Garrels ou ses élèves. Pour le lecteur qui serait tenté d'en construire à son tour, une bonne sélection de données thermodynamiques est présentée en appendice.

Enfin dans le dernier chapitre de l'ouvrage l'auteur compare les prévisions que l'on peut tirer de l'étude de ces diagrammes avec certaines associations minérales naturelles, que l'on trouve, par exemple, dans les minerais de fer sédimentaires ou les gisements d'uranium à carnotite.

Il faut se réjouir que des recherches aussi récentes aient été réunies en un livre qui les met commodément à la portée d'un grand nombre de lecteurs.

G. SABATIER.

\* \* \*

#### Microscopic sedimentary petrography, par

A. V. CAROZZI, éditeur : Wiley, New York, 1960, 1 vol., 485 pages, 88 figures, 150 × 235, prix : \$ 11.50.

L'auteur a voulu, comme il l'indique lui-même, combler un vide. On n'étudie pas suffisamment les roches sédimentaires au microscope en plaques minces, n'est-ce pas là cependant le seul moyen d'obtenir une vue d'ensemble des caractères d'une roche ? Les autres procédés (rayons X, analyse thermique, granulométrie, par exemple) ne permettant d'en découvrir que certains aspects. Il existe peu de travaux d'ensemble suffisamment

documentés qui permettent de déterminer les roches sédimentaires.

Le dernier livre de M. Carozzi, venant après la *Pétrographie des roches sédimentaires* publiée par le même auteur en français en 1953, comporte une bibliographie complète, comprenant de nombreuses références tant européennes qu'américaines, ce qui constitue une innovation dans les publications d'Outre-Atlantique.

Cet ouvrage est divisé en trois parties concernant respectivement les roches clastiques, les roches d'origine biochimique et celles d'origine purement chimique.

Parmi les roches clastiques, des chapitres sont consacrés aux roches arénacées (grès, grauwackes, « grès lithiques »), aux brèches et conglomérats, aux roches pyroclastiques et aux roches argileuses. Il y a de nombreux détails intéressants concernant notamment la corrosion et le dépôt du quartz, les textures des roches argileuses et l'importance de leur étude microscopique. Parmi les roches biochimiques étudiées, se trouvent les calcaires et dolomies, les roches siliceuses d'origine organique, les minerais de fer sédimentaires et les phosphorites.

Une centaine de pages environ est consacrée à l'étude des roches carbonatées dont l'auteur est un spécialiste : calcaires autochtones et allochtones, oolites, calcaires dolomitiques, dolomitisation. Les divers radiolarites, porcelanites, silex, les pyrites, les minerais de fer oolitiques, les phosphorites et leur origine sont décrits avec clarté.

Le dernier chapitre est réservé aux roches salines, appelées « évaporites » dans la littérature anglo-saxonne : dépôts de gypse, anhydrite, sel gemme.

Ce livre est dense, plein de renseignements, bien illustré ; il est destiné à un public déjà averti. Il permet de se rendre compte de la complexité des problèmes posés et il montre la nécessité de poursuivre les observations afin d'étendre nos connaissances dans le domaine de la pétrographie sédimentaire.

M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY.

\* \* \*

#### Photographie und Forschung, n° 7, 1956/1957,

éditeur : Zeiss Ikon A. G., Stuttgart, 256 pages, 164 figures en noir et blanc, 281 figures en couleurs, 170 × 240.

Le tome 7 de *Photographie und Forschung* édité par Zeiss Ikon, présente une grande variété de l'utilisation du matériel de la célèbre maison dans les diverses disciplines de la recherche scientifique.

Pour une fois la minéralogie (p. 146) prend place dans cet ouvrage avec l'article du professeur Dr Walter Wetzel, de Kiel, sous le titre « La couleur dans le règne minéral ».

L'auteur montre que les techniques modernes de la photographie en couleurs peuvent nous apporter une plus grande connaissance de ce domaine, où le côté purement naturaliste a été quelquefois négligé. Il serait souhaitable qu'à l'exemple des réalisations faites à l'étranger, Canada et Angleterre par exemple, soit constitué un recueil minéralogique présentant un certain choix de photographies en couleurs d'espèces minérales classiques. De tels recueils existent en botanique où les familles photographiées sont répertoriées suivant leurs caractéristiques et leurs propriétés. En minéralogie ils seraient également d'une grande utilité aux étudiants et aux amateurs.

P. BARIAND.

\* \*

**Zur Genesis des Diamanten**, par H. J. RODEWALD, éditeur : Verlag Meier, Schaffhausen, Suisse, 1960, 1 vol., 69 pages, 16 figures, 150 × 210.

Peu d'ouvrages traitent en détail de la « Synthèse du diamant », bien que celle-ci joue d'année en année un rôle grandissant ; en 1959 les U. S. A. ont couvert 10 % de leur consommation avec des produits de synthèse. Le livre de H. J. Rodewald est une première tentative sérieuse d'analyse des conditions physico-chimiques qui permettent d'obtenir le diamant à partir des composés de carbone ordinaire. De tout temps, les géologues, les minéralogistes, les chimistes, les thermodynamiciens ont constaté que sa formation n'est pas simple. Actuellement, encore l'équipe de chercheurs de la General Electric Co. se plaint du comportement capricieux de cette synthèse (still surrounded by stubborn mysteries), d'insignifiantes modifications des conditions de l'expérience pouvant perturber considérablement les résultats. L'auteur pense que les notions classiques de polymorphisme ne peuvent absolument pas s'appliquer au système graphite-diamant, les deux formes ne pouvant pas être considérées comme les deux phases d'une même substance bien que la composition chimique soit la même ; on doit les envisager comme deux substances physiquement différentes.

Les diamants naturels sud-africains, d'après l'auteur, ne se sont pas formés à de grandes profondeurs de la terre, mais « in situ » et plutôt dans les dernières parties solidifiées de lave, à partir d'acétylène, hydrocarbure le plus stable thermiquement et fortement endothermique. Les diamants alluvionnaires proviennent de laves depuis longtemps détruites par l'érosion.

Entre le processus de formation du diamant naturel et celui de Moissan, l'auteur trouve une grande analogie physique ; entre celui de Moissan et celui de la General Electric Co., une grande analogie chimique. Les premiers travaux expérimentaux de synthèse du diamant sont dus à un savant écossais J. B. Hannay, mais ils sont très peu connus. En s'inspirant de ces travaux, un pro-

cédé est décrit, qui permettrait d'obtenir des diamants techniques assez gros utilisables dans la fabrication des outils de forage et pour l'usinage à grand rendement.

L'auteur signale, enfin, des essais de reproduction des procédés de Moissan et Hannay qui n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants ; c'est ainsi qu'un examen aux rayons X a montré que les échantillons obtenus il y a cinquante ans par Prandtl avaient été à tort considérés comme des « diamants artificiels ».

Le fascicule de Rodewald bien présenté, intéressera tous ceux qui suivent les travaux des équipes de chercheurs qui actuellement s'efforcent de mettre au point les techniques de synthèse du diamant.

A.-J. ROSE.

\* \*

**General Crystallography : a brief compendium**, par W. F. DE JONG, avec la collaboration de J. Bouman, éditeur : N. H. Freeman, San Francisco, 1959, 1 vol., 281 pages, 231 figures, 41 tableaux, 130 × 210, prix : \$ 6.

Ce livre est divisé en quatre parties intitulées :

1. Cristallographie géométrique (description et dessin de cristaux, calculs cristallographiques, problèmes de cristallographie géométrique, déterminations géométriques).
2. Cristallographie structurale (historique, théorie et détermination de la structure).
3. Cristallographie chimique (liaisons, particules, description de structures).
4. Cristallographie physique (partie descriptive, partie théorique).

De format réduit (130 × 210) il comprend 265 pages de texte suivies d'un index des noms et d'un index des sujets.

Il s'agit bien d'un bref résumé. Le texte est en effet très condensé ; les démonstrations sont exposées dans leurs grandes lignes ; très souvent seul le résultat est donné. C'est ainsi, par exemple, que les facteurs de structure atomique  $f$  sont donnés sous forme de courbes pour quelques atomes (p. 105) mais on ne trouve nulle part l'expression de  $f$  en fonction de l'angle de Bragg et de la longueur d'onde ; la formule de Fresnel (p. 201) n'est pas démontrée. Les structures (cristallographie chimique) sont décrites très rapidement ; les coordonnées atomiques ne sont pas toujours données et il faut consulter les figures pour trouver les renseignements que le texte ne fournit pas (par exemple dans le cas du quartz, p. 157).

Les figures sont très bien présentées, claires et nombreuses (231). La présentation générale du livre est soignée.

De très nombreuses références incitent le lecteur à se reporter à des ouvrages plus importants pour approfondir les sujets abordés ici très rapidement.

Ce livre pourra être utilisé comme un guide avant d'entreprendre des études plus complètes.

DATES DE PUBLICATION

du **Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie :**

Nos 1-3... avril      4-6... juillet      7-9... octobre      10-12... janvier

*Le Secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.*



## Recherches sur le rôle de l'eau dans la structure et le polymorphisme de la cordiérite <sup>(1)</sup>

PAR J. T. IIYAMA,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

**Sommaire.** — Étude cristallographique et chimique de la cordiérite montrant l'existence d'un déficit systématique en atomes d'oxygène et en cations dans la maille par rapport à la formule structurale suggérée par Bragg. On introduit l'hypothèse d'une substitution d'une partie des groupes  $\text{SiO}_4$  par de l'eau sous la forme de  $(\text{OH})_4$ .

La transformation de la cordiérite BT en la forme HT décrite autrefois par A. Miyashiro, T. Iiyama, M. Yamasaki et T. Miyashiro, correspond à la déshydratation du minéral ; la réaction Cordiérite hydratée (BT)  $\rightarrow$  Cordiérite anhydre (HT) +  $n\text{H}_2\text{O}$  forme un système pseudo-univariant, dont on donne la dépendance en fonction de la température et de la pression.

Application de ces résultats à quelques problèmes pétrographiques.

### INTRODUCTION.

Sans apparaître comme constituant principal, la cordiérite est très largement répandue dans les roches ; on la trouve dans les roches métamorphiques, qu'il s'agisse du métamorphisme de contact ou régional, dans les roches plutoniques acides, dans les pegmatites, dans certains filons de quartz associés aux gîtes métallifères, et parfois dans les roches volcaniques.

Au cours du métamorphisme, la cordiérite apparaît dans les sédiments argileux au niveau du faciès amphibolite à épidote, et l'on observe jusqu'aux niveaux des faciès granulite (haute température et haute pression) et sanidine (« sanidinite » d'après le terme de Eskola, 1939) (haute température et basse pression).

Parmi les roches plutoniques acides on la trouve surtout dans les granites, qu'il s'agisse de granites d'anatexie ou de granites intrusifs. Elle est aussi fréquente dans les pegmatites. Mais la cordiérite est rare dans les diorites ou les roches plus basiques.

Elle existe enfin dans les roches volcaniques où elle peut avoir cristallisé dans le magma, ou

apparaître comme un constituant de xénolithes.

C'est dans les roches métamorphiques qu'on la rencontre en plus grande abondance, et c'est dans ces conditions de gisement qu'elle a pu être exploitée industriellement pour la fabrication de produits céramiques spéciaux, par exemple, à Laramie Range, Wyoming, U. S. A. (Newhouse et Hanger, 1949).

La cordiérite jouit également de quelques propriétés physiques singulières. Elle se dilate peu sous l'influence de la chaleur ; son coefficient de dilatation thermique cubique est de l'ordre de  $3 \times 10^{-6}$  (Belas et Cook, 1952), dix fois plus petit environ que celui du quartz ( $40 \times 10^{-6}$ ) ou de la topaze ( $21 \times 10^{-6}$ ). La cordiérite synthétique hexagonale présente même parallèlement à l'axe sénnaire un coefficient de dilatation négatif (K. Sugiura et T. Kuroda, 1955).

Il est aussi probable que la cordiérite fait partie du petit nombre de substances qui fondent en diminuant de volume. En effet la cordiérite fondue donne un verre dont la densité est plus grande que le cristal ; pour une cordiérite pauvre en fer, la densité passe de 2,52 pour le cristal à 2,64 pour le verre.

En dépit de son abondance dans la nature et de ces caractères remarquables, la cordiérite est

(1) Thèse soutenue le 10 mai 1960.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1960.

encore par de nombreux côtés un minéral mal connu. Nous tentons dans ce travail de préciser le rôle de l'eau dans sa structure et son polymorphisme.

### Les échantillons.

Nous avons réuni en vue de ce travail, des échantillons provenant de la collection de l'Institut Géologique de l'Université de Tokio, du

Mineralogiska Avdelning, Naturhistoriska Risk-museets de Stockholm, du Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Sorbonne, et de la Galerie de Minéralogie du Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.

Ces échantillons ont été soigneusement purifiés, d'abord par un triage à la main sous la loupe binoculaire, les quelques impuretés résiduelles étant ensuite séparées à l'aide de liqueurs

denses, et dans certains cas, grâce à un séparateur « Franz ». Le tableau 1 donne la liste de ces échantillons classés par teneur croissante en FeO, leur analyse chimique, chaque fois qu'elle a été déterminée, leur densité et leurs propriétés optiques. Ces

échantillons sont numérotés de 1 à 18.

Nous avons également utilisé les données indiquées dans la littérature depuis 1900 pour diverses cordiérites, chaque fois que nous l'avons pu. Ces échantillons sont numérotés de 19 à 35. Le tableau 2 en donne la composition chimique, la densité et les propriétés optiques.

Nous avons étudié également deux échantillons synthétiques obtenus par voie sèche et par synthèse hydrothermale.

La synthèse, par voie sèche, a été réalisée par dévitrification à 1350° C, pendant 10 heures, d'un verre obtenu par fusion à 1600° C du mélange des oxydes.

Pour la synthèse hydrothermale, on est parti d'un gel d'hydroxydes, obtenu par mélange d'une solution alcoolique de silicate d'éthyle et d'une solution aqueuse des nitrates d'aluminium et de magnésium. Cette solution est ensuite évaporée au bain-marie pour obtenir un gel, puis au bain de sable, et on élimine finalement l'acide nitrique par chauffage jusqu'à 350° C.

Le produit obtenu est transformé en cordiérite par chauffage en autoclave, à 800° C, sous une pression d'eau de 1000 bars, pendant

TABLEAU 1. — Compositions chimiques, propriétés optiques et densités des cordiérites étudiées.

No:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO <sub>2</sub>	47,09	46,50	48,52	48,73	47,45	46,7	46,75	47,43	48,06	48,1	46,99	44,64	47,67					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34,86	35,82	35,25	35,13	34,86	35,1	35,64	35,34	35,41	32,6	32,72	29,95	31,12					
TiO <sub>2</sub>	0,03	tr.	tr.	tr.	0,00	-	0,03	0,06	-	0,10	-	-	2,05					
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11	0,03	0,41	0,07	1,37	1,3	0,72	0,72	0,01	1,4	0,16	2,72	1,18					
FeO	2,59	2,89	3,43	4,18	4,06	4,4	4,89	4,91	5,04	6,3	7,12	11,02	11,53					
NaO	0,05	0,06	0,08	0,10	0,27	0,09	0,31	0,12	0,20	0,17	0,42	1,86	0,41					
MgO	11,92	10,91	10,40	10,50	11,57	10,7	10,43	9,70	10,32	9,3	8,38	3,08	6,14					
CaO	0,04	tr.	tr.	tr.	0,00	-	0,04	0,04	0,04	0,00	0,06	0,02	tr.					
Na <sub>2</sub> O	0,78	0,77	0,13	0,40	0,10	0,15	0,24	0,61	1,12	0,3	0,85	2,05	0,12					
K <sub>2</sub> O	tr.	0,38	0,16	0,23	0,00	0,00	0,56	tr.	0,30	0,2	0,30	0,75	0,03					
H <sub>2</sub> O(+)	1,92	2,45	1,73	2,64	0,11	1,8	2,13	2,27	2,03	1,6	2,45	2,66	0,05					
H <sub>2</sub> O(-)	0,65	0,01	0,12	0,04	0,09	0,0	0,10	1,01	0,23	0,0	0,05	0,03	0,05					
F <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	0,01	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-					
Total	100,04	99,82	100,25	100,12	99,86	100,24	99,83	99,53	100,80	99,87	99,85	99,00	100,35					
densité	2,572	2,592	2,584	2,579	-	2,581	2,620	2,586	2,586	2,618	2,695	2,732	-					
n <sub>D</sub>	1,534	1,537	1,534	1,541	-	1,535	1,542	1,538	1,539	1,541	1,551	1,560	1,537	1,530	1,539	-	1,542	1,552
n <sub>α</sub>	1,539	1,543	1,536	1,545	1,537	1,541	1,546	1,542	1,544	1,546	1,560	1,574	1,542	1,535	1,546	1,542	1,548	1,557
n <sub>β</sub>	1,543	1,548	1,545	1,547	-	1,545	1,551	1,554	1,547	1,551	1,562	1,578	1,545	1,539	1,550	-	1,555	1,560
2V	-73°	+82°	-89°	-70°	-89°	-73°	-68°	-72°	-68°	-70°	-42°	-55°	+82°	-	-	-	-77°-88°	-

Provenance et mode de gisements des échantillons.

N°	Provenance	Mode de gisement
1.	Laramie Range, Wyoming, U. S. A.	gisement métamorphique de cordiérite.
2.	Kragerö (Sortedalen) Norvège	gneiss ?
3.	Orijärvi, Finland	roche à anthophyllite et cordiérite.
4.	Tvedestrand, Norvège	
5.	Kasyo-to, Formose	andésite à hornblende et biotite.
6.	Madagascar (échantillon de la Sorbonne)	pegmatite.
7.	Mine de Hitachi, Ibaragi, Japon	filon de quartz à cordiérite et pyrite.
8.	New Haven, Connecticut, U. S. A.	pegmatite.
9.	Mont Bity, Madagascar	filon de quartz à cordiérite.
10.	Ankaditany, Madagascar	gneiss à biotite et cordiérite.
11.	Haddam, Connecticut, U. S. A.	pegmatite.
12.	Sugama, Fukushima, Japon	pegmatite.
13.	Asama, Nagano, Japon	xenolithe dans andésite.
14.	Risør, Norvège	pegmatite ?
15.	Guilford, Connecticut, U. S. A.	gneiss pegmatitisé.
16.	Seto, Arai-mura, Wakayama, Japon	micro-granite « granite porphyry ».
17.	Laramie Range, Wyoming, U. S. A.	gisement métamorphique de cordiérite.
18.	Takato, Nagano, Japon	pegmatite.

50 heures. Ces produits sont numérotés 36 (par voie sèche) et 37 (par voie hydrothermale).

TABLEAU 2. — Compositions chimiques, propriétés optiques et densités des cordiérites, décrites dans la littérature depuis 1900.

No:	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
SiO <sub>2</sub>	48,05	49,18	49,50	49,25	49,05	48,11	48,65	48,77	48,52	49,51	48,42	49,14	48,37	48,09	48,68	48,19	48,40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,37	32,28	31,19	34,60	35,08	33,02	32,58	31,01	35,02	32,46	32,45	30,99	29,22	30,87	33,07	33,45	32,15
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	0,07	—	0,00	—	—	—	—	—	0,01	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,08	1,19	1,40	0,83	0,81	1,75	2,83	—	0,29	1,46	2,49	2,20	2,63	0,53	0,55	0,00
FeO	4,01	4,05	4,10	4,25	4,38	4,49	4,79	5,19	5,76	6,51	6,84	7,03	7,07	7,08	8,05	8,40	9,80
MnO	tr.	—	—	—	—	0,07	—	0,31	0,12	0,10	—	1,01	0,42	1,22	0,06	0,18	0,23
MgO	11,11	11,25	11,13	7,68	11,04	10,95	10,02	8,91	8,83	9,60	9,04	7,38	9,54	7,82	7,04	7,95	7,25
CaO	0,05	—	0,23	0,55	—	tr.	—	0,43	0,08	0,00	0,90	0,28	1,92	0,60	0,04	0,17	tr.
Na <sub>2</sub> O	0,26	0,21	0,21	—	—	0,12	0,15	0,16	—	—	—	0,10	—	—	0,09	0,22	0,39
K <sub>2</sub> O	0,39	0,44	0,06	—	—	tr.	0,06	—	—	—	—	—	—	—	—	0,02	0,07
H <sub>2</sub> O(+)	2,75	2,04	2,33	2,15	1,64	2,72	2,39	1,99	1,73	—	1,07	1,38	1,69	1,84	2,31	2,21	0,67
H <sub>2</sub> O(-)	0,00	0,27	0,08	—	—	0,11	0,10	0,29	0,30	—	—	—	—	—	0,20	0,01	0,16
Total	100,08	99,80	100,22	100,72	100,02	100,16	100,26	100,02	100,16	99,54	100,50	100,11	100,68	100,62	100,17	99,82	100,11
densité	2,58	2,58	2,598	2,615	2,593	2,589	2,614	2,629	2,603	2,588	2,58	2,651	2,598	2,636	2,647	2,621	2,66
$\mu_p$	1,536	1,536	1,541	—	—	1,542	1,541	—	—	1,537	—	1,550	—	—	1,555	1,544	1,543
$\mu_s$	—	—	1,541	1,545	—	—	—	1,547	—	1,543	—	—	—	—	1,560	1,550	1,553
$\mu_g$	1,543	1,543	1,547	—	—	1,548	1,550	—	—	1,548	—	1,563	—	—	1,556	1,555	—
$2\theta$	-66°	-70°	-78°	—	—	-75°	-86°	—	—	-82°	—	+84°	—	—	-74°	-85°-85°	-72°

Provenance et mode de gisement de cordiérites décrites depuis 1900.

N°	Provenance et mode de gisement	Auteur
19.	Tvedestrand, Norvège	Thiele, 1940.
20.	Tvedestrand, Norvège	Oppenheimer, 1915.
21.	Orijärvi, Finland, roche métamorphique	Thiele, 1940.
22.	Bavière	Gossner et Ilg 1932.
23.	Mont Bity, Madagascar. filon de quartz à cordiérite	Duparc, Wunder et Sabot, 1910.
24.	Tvedestrand, Norvège	Thiele, 1940.
25.	Bodenmais, Bavière	Thiele, 1940.
26.	Langdorf	Thiele, 1940.
27.	Ankaditany, Madagascar	Lacroix, 1939.
28.	Perino, Finland, roche à anthophyllite et cordiérite	Eskola 1914.
29.	Padugupeta, Indes	Srirama Rao et Raghava. Rao, 1954.
30.	Kondes	Thiele, 1940.
31.	Madras	Krishnan, 1924.
32.	Langdorf	Gossner et Reindl, 1932.
33.	Brocken	Thiele, 1940.
34.	Great Slave Lake area, gneiss	Folinsbee, 1941.
35.	Upington, Cape Province P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,03	Mathias, 1952.

## CHAPITRE I.

### SYMÉTRIE

#### ET MAILLE DE LA CORDIÉRITE

##### 1. Travaux antérieurs.

Gossner et Musgnug (1928) ont les premiers déterminé le groupe de symétrie et les dimensions

de la maille de la cordiérite. Ces auteurs ont trouvé qu'elle appartient au groupe  $V_h^{17} = \text{Cmcm}$ , les paramètres ayant les valeurs  $a = 17,10 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,78 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,33 \text{ \AA}$ . Il est remarquable que cette maille soit presque hexagonale puisque l'on a, à peu près  $a = b \sqrt{3}$  ( $b \sqrt{3} = 16,92 \text{ \AA}$ ).

La maille de la cordiérite présente une intéressante parenté avec celle du béryl, hexagonal, et de paramètres très voisins :  $a = 9,21 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,17 \text{ \AA}$  (Bragg et West, 1926) (fig. 1).

Utilisant ces données, Gossner et Musgnug ont

pu fixer approximativement la formule structurale de la cordiérite :  $(\text{Mg Fe}^{+2})_2 \text{ Al}_4 \text{ Si}_5 \text{ O}_{18}$ ; quatre de ces « molécules » entrent dans la maille. Ici encore l'analogie avec le béryl de formule structurale  $\text{Al}_2 \text{ Be}_3 \text{ Si}_6 \text{ O}_{18}$  est apparente.

Aussi, Gossner et Musgnug ont-ils suggéré que la structure de la cordiérite serait très proche de celle du béryl : à la place des 6 Si tétracoordonnés formant les anneaux que l'on distingue dans la structure du béryl, il y aurait dans la cordiérite (5 Si + 1 Al); à la place des 3 Be également tétracoordonnés, [1 Al + 2 (Mg Fe<sup>+</sup>2)]. On devait donc, selon ces auteurs, écrire la formule structurale de la cordiérite



comme on a pour le béryl



Mais Bragg (1930) devait faire remarquer qu'en raison de la valeur des rayons ioniques, il est plus raisonnable de supposer que la place des Be tétracoordonnés est prise dans la structure de la cordiérite par Al. Il serait donc préférable d'écrire la formule structurale de la cordiérite.



Quelques années plus tard Takane et Takeuchi (1936), puis Byström (1942) devaient corriger le groupe de symétrie qui est en réalité  $V_h^{20} = \text{Cccm}$ ; ils ont également donné la structure de



la cordiérite et vérifié la formule structurale (3) indiquée par Bragg.

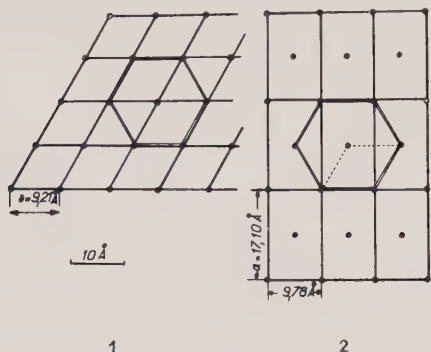


FIG. 1. — Projection des mailles du béryl et de la cordiérite sur le plan (001). 1 : Béryl,  $Cm\bar{6}cc$ ; 2 : cordiérite,  $Cccm$ .

On doit noter que les auteurs précédents n'ont pas tenu compte de l'analyse chimique exacte des échantillons étudiés pour lesquels ils ont adopté une composition simplifiée; ainsi aucune place n'est faite à l'eau et aux alcalis, contenus dans la cordiérite, qu'ils placent arbitrairement dans les canaux que l'on peut distinguer dans la structure.

Si, à la rigueur, on peut négliger les alcalis qui n'entrent que pour quelques 1/1 000<sup>e</sup> dans sa composition, il est difficile de négliger l'eau qui figure pour plus de 1 % dans tous les échantillons naturels, sauf ceux, très rares, d'origine volcanique.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'élucider en détail le contenu exact de la maille, dans l'espoir notamment de préciser la position de l'eau dans la structure. Nous décrirons d'abord la méthode suivie pour mesurer avec précision les dimensions de la maille.

#### Méthode de mesure des dimensions de la maille.

Nous avons opéré à l'aide d'un diffractographe à compteur Geiger sur les échantillons réduits en poudre, plutôt que sur des cristaux uniques. Cette méthode est en effet plus commode dans le cas de la cordiérite qui n'a pas de clivage et qui, le plus souvent, n'est pas limitée par des faces cristallines, ce qui rend difficile le réglage des cristaux uniques. D'autre part cette méthode est la seule que l'on puisse appliquer aux échantillons synthétiques que l'on n'a pu obtenir en cristaux manipulables.

Enfin par cette méthode la précision est, au moins, aussi bonne que celle donnée par les méthodes utilisant un cristal unique.

#### a) Obtention des diffractogrammes et mesure des angles $\theta$ de Bragg.

Les diffractogrammes ont été obtenus soit avec un diffractographe « Norelco » opérant dans les conditions suivantes : vitesse d'enregistrement 1/4° 2 $\theta$  par minute, sensibilité : « scale factor » 4 ou 8 ; « multiplier factor » 1 ; temps d'intégration 4 sec., vitesse du papier 1/2 inch par minute. Radiation  $CuK\alpha(\lambda\alpha_1 = 1,54050 \text{ \AA})$  filtrée, soit avec un diffractographe « C. G. R. » opérant dans les conditions suivantes ; vitesse d'enregistrement : 1/6°  $\theta$  par minute, sensibilité 20, temps d'intégration : 5 sec., Vitesse de papier : 7,6 mm par minute, radiation  $CuK\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ) monochromatisée par cristal monochromateur.

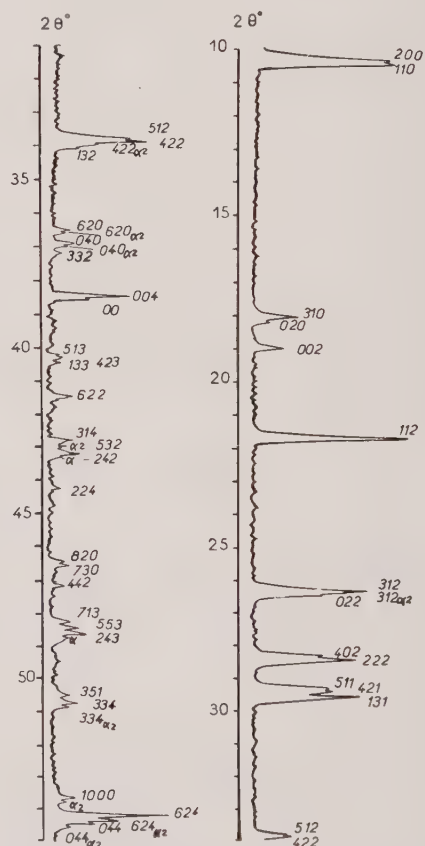


FIG. 2. — Diffractogramme (enregistrement Norelco) de la cordiérite de Risør, Norvège (rayonnement  $CuK\alpha$  filtré).

Erratum : lire :  $004\alpha_2$  comme indice de la raie  $2\theta = 38 \sim 39^\circ$ , au lieu de :  $00$ .

La figure 2 donne à titre d'exemple l'enregistrement obtenu avec l'appareil « Norelco » pour l'échantillon de Risør.

Le chlorure de sodium a été utilisé comme étalon interne, ( $a = 5,6402 \text{ \AA}$ ) pour la lecture précise de la position des pics.

### b) Indexation des raies.

L'indexation a d'abord été faite sur l'échantillon provenant de Risør, Norvège, déjà utilisé par Byström (1942) pour établir la structure de la cordiérite. Nous nous sommes aidés pour cette indexation des indices et intensités des réflexions mesurés par Byström sur un cristal unique. Le tableau 3 donne la suite des raies observées pour l'échantillon de Risør.

TABLEAU 3. — Diffraction des rayons X par la cordiérite de Risør.

hkl	$2\theta^{\circ}_{\text{obs}}$	$2\theta^{\circ}_{\text{cal}}$	I	hkl	$2\theta^{\circ}_{\text{obs}}$	$2\theta^{\circ}_{\text{cal}}$	I
200	10,36	10,36	100	314	42,80	42,79	8
110	10,46	10,46	100	314 <sub>02</sub>	42,90	42,90	5
310	18,04	18,05	27	532	45,01	45,00	7
020	18,21	18,23	12	532 <sub>02</sub>	45,11	45,11	4
002	18,98	18,98	20	242	45,27	45,20	9
112	21,69	21,71	100	242 <sub>02</sub>	45,28	45,31	4
312	26,29	26,28	80	820	46,40	46,40	5
312 <sub>02</sub>	26,35	26,34	60	730	46,51	46,53	6
022	26,40	26,41	50	730 <sub>02</sub>	46,57	46,55	2
402	28,28	28,28	60	442	47,13	47,14	3
222	28,43	28,43	85	713	48,24	48,23	8
511	29,29	29,28	55	533	48,42	48,43	10
411	29,31	29,30	55	243	48,71	48,71	3
411 <sub>02</sub>	29,45	29,47	5	351	50,45	50,45	6
131	29,59	29,59	60	351 <sub>02</sub>	50,60	50,59	5
131 <sub>02</sub>	29,65	29,66	20	334	50,69	50,68	8
512	33,77	33,74	27	334 <sub>02</sub>	50,82	50,82	4
422	35,04	35,04	12	1000	53,72	53,73	3
422 <sub>02</sub>	35,05	35,04	5	624	54,09	54,09	19
132	34,01	34,01	3	624 <sub>02</sub>	54,21	54,21	9
620	36,52	36,54	6	044	54,37	54,37	11
020 <sub>02</sub>	36,60	36,63	3	044 <sub>02</sub>	54,50	54,49	7
640	36,91	36,92	6				
040 <sub>02</sub>	37,00	37,00	3				
351	51,20	51,21	2				
004	56,46	56,46	24				
004 <sub>02</sub>	56,55	56,55	12				
315	40,23	40,23	2				
405	40,30	40,30	3				
15	40,44	40,44	5				
122	41,47	41,49	7				

Radiation utilisée : CuK $\alpha$  filtrée.

Intensités en unités arbitraires  
en prenant conventionnellement  $I_{200} = 100$ .

### c) Détermination des paramètres.

Une valeur approchée des paramètres a d'abord été obtenue à partir des quatre raies, de grand  $\theta$ , et d'intensité assez forte, (044), (624), (10 00) et (004). On a ensuite, par essai et erreur, amélioré ces premiers chiffres de façon à rendre minima l'écart entre les valeurs observées et calculées. On arrive ainsi à déterminer des paramètres donnant des angles  $2\theta$  calculés (troisième colonne du tableau 3) qui ne diffèrent pas de plus de 0,05° des valeurs observées, écart qui

est l'ordre de grandeur de la précision avec laquelle on a mesuré  $2\theta$ . Les valeurs obtenues pour les paramètres sont alors connues avec une précision que l'on peut évaluer en valeur relative à environ 5/10 000°.

### 3. Résultats de la mesure des dimensions de la maille.

Le tableau 4 donne pour tous les échantillons du tableau 1 les dimensions de la maille.

Le caractère pseudo-hexagonal des *cordiérites naturelles* apparaît nettement à la lecture de ce tableau ; on voit en effet que l'expression  $a - b\sqrt{3}$  est très petite variant de 0,12 à 0,27 Å, soit moins de 2 % de  $a$ .

Ce caractère apparaît aussi immédiatement sur le diffractogramme (fig. 2) lui-même où l'on observe un groupement en paquet de certaines raies notamment, vers  $2\theta = 29,5^\circ$ ,  $34^\circ$  et  $54^\circ$ . Ces raies multiples se fondraient en une raie unique si la maille était rigoureusement hexagonale ; par exemple les raies 511, 421 et 131 donneraient l'indice de notation hexagonale 21.1.

TABLEAU 4. — Dimensions de la maille des cordiérites.

No:	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$a-b\sqrt{3}$	$d^*$	$v(\text{\AA}^3)$
1.	17,095	9,728	9,946	0,246	0,27	1554,2
2.	17,083	9,725	9,944	0,239	0,26	1552,3
3	17,099	9,733	9,936	0,241	0,27	1553,7
5.	17,124	9,735	9,938	0,263	0,29	1556,6
6	17,100	9,730	9,931	0,248	0,26	1552,5
7.	17,109	9,748	9,929	0,225	0,24	1555,9
8.	17,115	9,738	9,933	0,249	0,27	1555,5
9.	17,110	9,740	9,929	0,240	0,26	1554,7
10.	17,130	9,740	9,931	0,260	0,28	1556,9
11.	17,023	9,762	9,929	0,115	0,12	1550,3
12.	17,147	9,830	9,901	0,122	0,12	1567,8
13.	17,186	9,769	9,915	0,266	0,29	1563,9
14.	17,097	9,731	9,934	0,225	0,25	1554,6
15.	17,100	9,747	9,927	0,218	0,25	1554,5
17.	17,147	9,761	9,918	0,241	0,27	1559,6
18.	17,095	9,761	9,931	0,189	0,24	1557,0
Valeur moyenne du volume de la maille ..... 1556,3						
variation de volume de la maille autour de la						
valeur moyenne ..... $\pm 12,5$						
36.	9,777	-	9,958	0,000	0,00	
37.	9,702	-	9,940	0,000	0,00	

36, 37..... Maille hexagonale.

En 1957, Miyashiro avait attiré l'attention sur cet aspect des diffractogrammes de la cordiérite, et proposé de mesurer l'écart à la symétrie hexagonale par un indice de distorsion exprimé par (fig. 3) :

$$\Delta = 2\theta_{131} - (2\theta_{421} + 2\theta_{511})/2 \text{ (radiation CuK}\alpha_1\text{)}.$$

Les valeurs de ce paramètre sont aussi données pour chacun de nos échantillons dans le tableau 4.

Pour l'échantillon synthétique préparé par voie sèche ces raies multiples (fig. 3) disparaissent et, à la précision des mesures, la maille est hexagonale. Ce résultat est en accord avec les mesures optiques de Rankin et Merwin (1918) et Sugiura (1951) qui ont étudié des échantillons de cordiérite préparés par cette méthode. Ces auteurs ont, en effet, observé, et nous l'avons vérifié que cette cordiérite synthétique est uniaxe ou presque uniaxe.

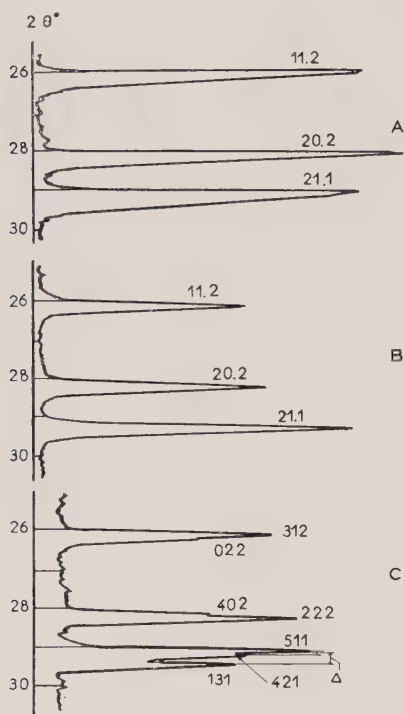


FIG. 3. — Raies 11.2 ; 20.2 ; 21.1 de la cordiérite synthétique préparée par voie hydrothermale (A) et par voie sèche (B) comparés aux raies 312, 022 ; 402, 222 ; 511, 421, 131 ; de la cordiérite naturelle de Risør, Norvège (C). Enregistrement C. G. R. Rayonnement  $\text{CuK}\alpha_1$  monochromatique.

On doit rapprocher de ces cordiérites synthétiques préparées par voie sèche, l'échantillon trouvé dans un sédiment cuit à la suite de l'inflammation fortuite de couches de houille à Bokalo (Indes), qui est également hexagonal, et auquel nous avions avec Miyashiro donné le nom d'indialite pour distinguer cette forme rigoureusement hexagonale, de la cordiérite naturelle.

Pour l'échantillon préparé par synthèse hydros-

thermale la maille est aussi pratiquement hexagonale (fig. 3) on remarque toutefois un élargissement net de la raie 21.1 indiquant une déviation à peine perceptible de la symétrie hexagonale.

#### 4. Discussion.

Il résulte de ces mesures que l'on peut diviser les cordiérites en deux groupes. Dans le premier entrent toutes les cordiérites naturelles, orthorhombiques, mais pseudo-hexagonales, pour lesquelles on a des valeurs  $a - b\sqrt{3}$  de l'ordre de 0,12 à 0,29 Å. Dans le second on trouve les cordiérites synthétiques rigoureusement hexagonales (indialite) ou presque hexagonales, pour lesquelles  $a - b\sqrt{3} = 0$  ou presque nul.

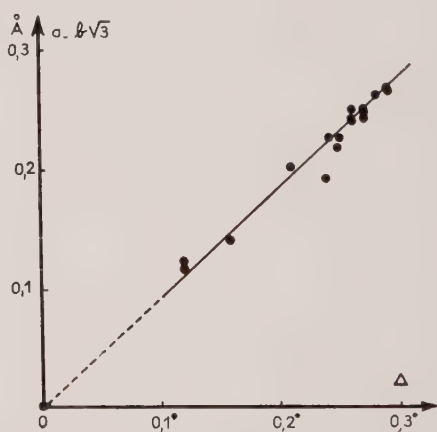


FIG. 4. — Relation entre le coefficient de distortion  $\Delta$  et  $a - b\sqrt{3}$  de la cordiérite.

L'existence de ces deux groupes de cordiérites est très vraisemblablement liée à l'arrangement de l'ion Al qui remplace 1 Si sur 6 dans les anneaux hexagonaux que l'on peut distinguer dans la structure de la cordiérite. Dans les formes orthorhombiques cette substitution se produirait d'une façon ordonnée, alors que dans les cordiérites synthétiques, notamment celles cristallisées à haute température (1 300°-1 450° C environ) la substitution s'effectuerait au hasard.

L'écart à la symétrie hexagonale peut être commodément mesuré sur un diffractogramme grâce au coefficient  $\Delta$  de Miyashiro, sans qu'il soit nécessaire de déterminer les paramètres. Il existe en effet une relation pratiquement linéaire entre  $\Delta$  et  $a - b\sqrt{3}$  comme le montre la figure 4.



Notons enfin que les dimensions de la maille varient très peu pour l'ensemble des échantillons. Le volume de la maille (tableau 4) notamment ne varie pas de plus de  $12 \text{ \AA}^3$  autour de la valeur moyenne  $1\,556,3 \text{ \AA}^3$  soit une variation maximum de 0,7 %.

## CHAPITRE II.

### CONTENU DE LA MAILLE ET FORMULE STRUCTURALE DE LA CORDIÉRITE

#### 1. Mesure des densités.

Le contenu de la maille de chacun de nos échantillons peut être déterminé en utilisant les résultats du chapitre précédent si nous connaissons leur densité.

Nous avons effectué ces mesures en utilisant la méthode de la poussée hydrostatique dans le tétrachlorure de carbone. Les pesées étaient faites avec une balance au 1/100 mg, un soin particulier a été apporté au contrôle de la température et au dégazage de la poudre. Tous les échantillons ont été, au préalable, séchés à l'étuve à  $110^\circ \text{C}$ , 10 heures environ pour éliminer l'eau hygroscopique.

Nous avons vérifié que l'on observe une densité constante pour des grains de dimensions comprises entre 20-100  $\mu$  et nous avons toujours opéré sur des poudres dont la granulométrie était comprise dans ces limites.

La précision et la reproductibilité des mesures ont été vérifiées en intercalant dans chaque série de mesures la détermination de la densité d'un échantillon de quartz limpide.

Avec ces précautions, les densités que nous avons données dans le tableau 1, en même temps que la composition chimique des échantillons étudiés, ont pu être mesurées avec une précision de  $\pm 0,005$ . Chacune d'elles représente la moyenne de 5 à 10 mesures.

#### 2. Contenu de la maille.

Grâce à ces données nous avons pu calculer le contenu de la maille de chacun de nos échantillons (tableau 5).

En adoptant la formule structurale de Bragg,



et quatre de ces « molécules » entrant dans la

maille, la somme  $\Sigma \text{C}$  des cations contenus dans la maille devrait être égale à 44, alcalis exclus, et la somme des atomes d'oxygène  $\Sigma \text{O}$  devrait être égale à 72, sans compter les oxygènes combinés à l'eau.

En fait, l'examen du tableau 5 montre que ces sommes sont systématiquement inférieures,  $\Sigma \text{C}$  peut s'abaisser à 42,37,  $\Sigma \text{O}$  à 70,55 et leur valeur moyenne est  $\Sigma \text{C} = 43,28$  au lieu de 44 et  $\Sigma \text{O} = 71,10$  au lieu de 72.

TABLEAU 5. — Contenu de la maille  
des cordiérites données au tableau I.

Nos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si	16,68	16,58	16,53	16,62	16,57	17,20	16,72	16,75	16,00	15,84	15,44	16,43
Al	16,46	16,08	16,72	15,72	15,67	16,20	16,00	15,84	15,70	15,91	15,38	
Ti	0,01	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
Fe <sup>+3</sup>	0,03	0,01	0,12	0,04	0,39	0,22	0,02	0,00	0,44	0,05	0,86	
Fe <sup>+2</sup>	0,87	0,98	1,15	1,41	1,48	1,67	1,67	1,70	2,15	2,46	4,01	
Mn	0,02	0,02	0,05	0,05	0,05	0,10	0,04	0,07	0,06	0,15	0,68	
Mg	7,12	6,65	6,24	6,36	6,40	6,54	5,99	6,19	5,66	5,15	2,00	
Ca	0,02	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
Na	0,60	0,60	0,10	0,30	0,12	0,18	0,48	0,68	0,24	0,68	1,74	
K	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	
H <sub>2</sub> O(+)	2,58	3,47	2,50	3,55	2,41	2,91	2,80	2,72	2,18	3,34	3,80	
$\Sigma \text{O}$	70,85	71,44	71,03	71,10	71,26	71,20	70,55	71,00	71,57	70,57	70,57	
$\Sigma \text{C}$	43,39	43,53	44,79	43,18	43,54	44,05	42,95	43,17	41,07	41,10	42,37	
$\rho_0$	1,15	0,76	0,17	0,90	0,74	0,80	1,45	1,00	0,43	1,63	1,43	
$\rho_c$	0,61	0,77	0,21	0,82	0,46	0,37	1,05	0,81	0,33	0,90	1,63	
$\rho_{\text{Si}}$	1,12	0,42	0,47	0,38	0,43	0,90	0,68	0,65	0,47	0,60	0,57	

$\Sigma \text{O}$  : nombre total des atomes d'oxygène liés à Si, Al, Ti, ...Na, K à l'exclusion des atomes d'oxygène liés à l'eau.

$\Sigma \text{C}$  : nombre total des Si, Al, Ti, ...Mg à l'exclusion des atomes de Ca, Na, K.

$D_0 = 72 - \Sigma \text{O}$ ,

$D_c = 44 - \Sigma \text{C}$ .

$D_{\text{Si}} = 20 - \text{Si}$ .

Il en est de même pour une série d'échantillons décrits dans la littérature depuis 1900, dont les auteurs ont donné les analyses et les densités (tableau 2). Pour ces échantillons les dimensions de la maille n'étaient pas connues ; nous avons adopté dans les calculs la valeur moyenne de  $1\,556,3 \text{ \AA}^3$  pour le volume de la maille. Ce qui ne peut entraîner d'erreur importante puisqu'on sait que ce volume varie très peu ( $\pm 0,7 \%$ ) d'un échantillon à l'autre.

Ici encore (tableau 6)  $\Sigma \text{O}$  et  $\Sigma \text{C}$  sont inférieurs à 72 et 44, à l'exception de trois échantillons.

Les valeurs moyennes pour l'ensemble des échantillons sont 71,30 pour  $\Sigma \text{O}$  et 43,37 pour  $\Sigma \text{C}$  (les écarts types sont 0,499 et 0,374 respectivement).

Il faut remarquer que ces écarts sont statistiquement tout à fait significatifs. En effet, étant donné le nombre d'analyses utilisé il n'y a qu'une chance sur  $10^6$  pour que le déficit observé sur le nombre total des atomes d'oxygène  $\Sigma \text{O}$

et des cations  $\Sigma C$  soit le fait d'erreurs analytiques fortuites.

On peut alors penser à l'existence d'erreurs systématiques :

1) Les densités sont fausses, les valeurs réelles étant plus grandes que les valeurs mesurées. En raison des précautions prises pour les mesures, il est peu probable qu'il faille accepter cette hypothèse, d'autant que pour retrouver les valeurs de  $\Sigma O$  et  $\Sigma C$  théoriques, il faudrait supposer une erreur considérable : par exemple pour l'échantillon de Haddam (n° 11) la densité devrait être égale à 2,70 alors que nous avons trouvé  $2,665 \pm 0,005$ .

détecter le fluor sur les échantillons qui présentent un fort déficit d'oxygène (nos 2, 9 et 11) par la méthode pourtant très sensible de la gravure sur verre (A. D. Carnot ; A. Gautier et P. C. Clausmann, 1912) le résultat a été dans les trois cas négatif.

6) On pourrait admettre l'existence d'erreurs systématiques dans les analyses chimiques. Cette hypothèse est très difficile à accepter étant donné le grand nombre d'analyses utilisées (28 analyses) et le fait que la cordiérite ne contient aucun élément dont le dosage soit délicat.

7) La formule chimique suggérée par Bragg est incorrecte.

TABLEAU 6. — Contenu de la maille des cordiérites données au tableau 2.

no:	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Si	19,14	17,73	20,11	20,06	19,35	19,44	17,95	20,01	19,94	20,00	19,49	20,22	19,72	17,76	20,19	19,79	20,08
Al	15,32	15,30	14,95	15,24	15,78	15,72	15,61	15,00	16,73	15,44	15,40	15,12	13,38	14,98	16,10	16,23	15,98
Ti	-	-	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-	-	-	-	-	0,02	0,02
Fe <sup>3+</sup>	0,02	0,02	0,36	0,42	0,26	0,24	0,54	0,88	-	0,08	0,42	0,78	0,08	0,02	0,16	0,19	-
Fe <sup>2+</sup>	1,15	1,36	1,39	1,45	1,46	1,52	1,63	1,78	1,96	2,19	2,36	2,42	2,40	2,43	2,78	2,81	3,40
Mn	-	-	-	-	-	0,02	-	0,11	0,04	0,03	-	0,35	0,14	0,43	0,02	0,09	0,00
Mg	6,86	6,74	6,12	4,07	6,65	6,59	6,69	5,45	5,34	5,77	5,42	4,55	5,17	4,79	4,33	4,86	4,24
Ca	0,00	-	0,10	0,24	-	-	0,19	0,03	-	0,38	0,12	0,33	0,26	0,21	0,47	-	-
Na	0,20	0,16	0,16	-	-	0,09	0,12	0,12	-	-	-	0,08	-	-	0,08	0,14	0,12
K	0,20	0,12	0,04	-	-	0,12	0,04	-	-	-	-	-	-	-	0,10	0,06	-
H <sub>2</sub> O(±)	3,69	2,74	5,15	2,93	2,21	3,67	3,26	2,73	2,54	1,40	1,84	2,54	2,53	3,17	5,05	0,92	2,10
$\Sigma O$	70,70	70,85	71,57	72,07	71,89	71,00	71,79	71,49	71,82	71,27	70,81	71,77	70,37	71,13	71,95	72,16	71,20
$\Sigma C$	43,19	43,21	43,48	43,24	44,56	43,53	43,77	43,25	43,76	43,51	43,03	43,44	42,52	43,24	43,58	43,31	43,35
D <sub>o</sub>	1,30	1,15	0,43	-0,07	0,11	1,20	0,21	0,51	0,18	0,73	1,19	0,23	1,13	0,57	0,05	-0,16	0,45
D <sub>Si</sub>	0,81	0,79	0,52	0,76	-0,02	0,47	0,23	0,75	0,24	0,43	0,97	0,56	1,41	0,79	0,42	0,02	0,55
$\sigma_{Si}$	0,00	0,21	-0,11	-0,06	0,15	0,56	0,15	-0,01	0,36	0,60	0,51	-0,22	0,38	0,24	-0,13	0,21	-0,08

2) La faible valeur des densités observées pourrait aussi s'expliquer par la présence d'eau hygroscopique fixée à l'extérieur de la maille. Les échantillons ayant été chauffés avant chaque mesure à 1100°C, 10 heures environ, cette éventualité doit être exclue.

3) La faible valeur des densités observées pourrait être aussi expliquée par l'existence de quelques inclusions liquides ou gazeuses, dans les cristaux. Nous avons reconnu à l'aide du microscope, à fort grossissement, que la quantité des inclusions liquides ou gazeuses dans nos échantillons de cordiérite est très petite, et ne doit pas dépasser 0,1 %.

4) Les dimensions trouvées pour la maille sont fausses. Cette hypothèse est encore plus improbable que pour la densité, étant donné la précision des mesures (précision estimée 5/10 000<sup>e</sup>).

5) Il existe dans la cordiérite du fluor qui n'a pas été dosé. Dans ce cas en effet, l'analyse ferait apparaître 1 atome d'oxygène là où il y a en réalité 2 atomes de fluor, et la somme  $\Sigma (O + F)$  pourrait ainsi approcher de la valeur théorique. Remarquons toutefois que ceci n'expliquerait pas le déficit des cations. Nous avons tenté de

Nous nous sommes arrêtés à cette hypothèse et nous allons voir comment on peut modifier cette formule pour obtenir un meilleur accord avec les faits expérimentaux.

### 3. Établissement d'une nouvelle formule structurale.

On est guidé dans le choix de cette nouvelle formule par une relation remarquable entre le déficit en oxygène et le déficit en cations. On voit en effet dans les tableaux 5 et 6 que  $D_o$  et  $D_{Si}$  varient en gros d'une façon parallèle. Cette relation est encore plus nette si l'on considère  $D_o$  et le déficit en silicium  $D_{Si} = 20 - Si$  qu'on a représenté graphiquement dans la figure 5. On voit qu'il existe une relation linéaire approchée entre  $D_o$  et  $D_{Si}$ .

Le coefficient de corrélation  $D_o$  et  $D_{Si}$  a la valeur 0,61 ; il y a donc une corrélation significative entre ces deux variables et les points expérimentaux se groupent, comme le montre la figure 5, autour d'une ligne droite d'équation

$$D_{Si} = \frac{1}{2} D_o.$$

En résumé il existe entre  $D_o$  et  $D_{Si}$  une relation statistique que l'on peut écrire à très peu près

$$D_o = 2 D_{Si} \dots \dots \dots (1)$$

C'est-à-dire que, en gros, chaque fois que dans la maille il manque un atome de Si, il manque 2 atomes d'oxygène.

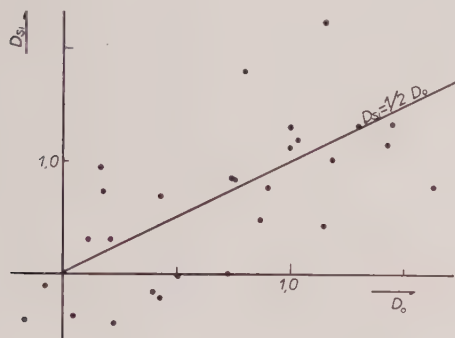
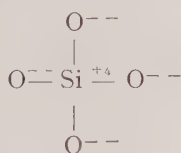


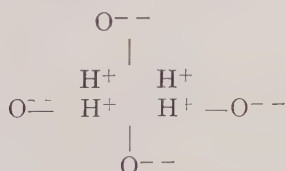
FIG. 5. — Relation entre  $D_{Si}$  et  $D_o$  dans les cordiérites naturelles.

Cette relation remarquable suggère que l'eau pourrait entrer dans la structure de la cordiérite, en substituant certains tétraèdres  $SiO_4$ , comme cela a déjà été proposé pour divers silicates, la série grossulaire ( $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ )-Hibschite ( $Ca_3Al_2Si_2O_{10} \cdot 2H_2O$ ) et l'Aluminate tricalcique hexahydraté ( $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6H_2O$ ), notamment (Flint, McMurdie et Wells, 1942).

A la place d'un tétraèdre normal



On aurait un tétraèdre « hydraté »



Dans cette hypothèse, l'oxygène de l'eau pourrait venir compléter, au chiffre théorique 72, le contenu en atomes d'oxygène de la maille. De plus la relation (1) s'explique immédiatement ; si l'on calcule, en effet, le contenu de la maille

sans tenir compte de l'eau, à chaque tétraèdre « hydraté » il correspond un déficit de 2 atomes d'oxygène (les 2 atomes d'oxygène liés aux hydrogènes et de 1 cation de Si occupant normalement le centre du tétraèdre).

Pour que cette hypothèse soit admissible, il faut encore qu'il existe dans chaque échantillon suffisamment d'eau pour occuper dans la structure les positions que nous venons d'indiquer. Pour vérifier ce point, nous avons, pour chaque échantillon, rapporté à une maille, d'une part, la quantité d'eau donnée par l'analyse chimique (tableau 7, colonne 1), d'autre part la quantité d'eau nécessaire pour occuper la totalité des « sites tétraédriques » disponibles (colonne 2). L'examen de ce tableau montre qu'il y a toujours assez d'eau pour saturer ces « sites tétraédriques » à l'exception des cordiérites volcaniques dont il sera question plus loin.

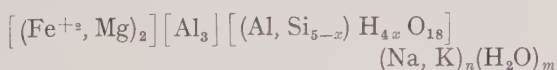
TABLEAU 7. — Les deux sortes d'eau de la cordiérite.

No:	A eau totale	B eau "tétraédrique"	C=A-B eau contenue dans les canaux
1.	2,58	1,15	1,43
2.	3,47	0,76	2,71
3.	2,30	0,17	2,13
4.	3,55	0,90	2,65
6.	2,41	0,74	1,67
7.	2,91	0,80	2,11
8.	2,68	1,45	1,43
9.	2,72	1,00	1,72
10.	2,18	0,43	1,75
11.	3,36	1,05	2,35
12.	3,80	1,43	2,37
19.	3,69	1,30	2,39
20.	2,74	1,15	1,59
21.	3,45	0,43	2,71
22.	2,92	0,00	2,92
23.	2,21	0,11	2,10
24.	3,67	1,00	2,67
25.	3,26	0,21	3,05
26.	2,73	0,51	2,22
27.	2,34	0,18	2,16
28.	1,40	0,73	0,67
29.	1,84	1,19	0,65
30.	2,34	0,23	2,11
31.	2,53	1,63	0,90
32.	3,17	0,87	2,30
33.	3,05	0,05	3,00
34.	0,92	0,00	0,92
35.	2,00	0,40	1,60

A : eau totale. B : eau tétraédrique. C : eau contenue dans les canaux.

Il existerait donc dans la cordiérite deux sortes d'eau. De l'eau liée à la structure, dans les groupes tétraédriques, et de l'eau plus libre que l'on pourrait placer selon la suggestion de plusieurs auteurs dans les canaux de la structure.

Il faudrait donc écrire sa formule structurale idéalisée :





En ce qui concerne la position des alcalis dans la structure, peut-être faut-il admettre avec les auteurs précédents (Gossner et Mussnug, Bragg, Takane et Takeuchi, Byström) qu'ils occupent des positions vacantes dans les canaux.

Cette formule s'applique à la plupart des cordiérites, sauf toutefois aux échantillons d'origine volcanique qui sont anhydres ; peut-être faut-il admettre dans ce cas que ces cordiérites ont cristallisé avec de l'eau qu'elles ont perdu plus tard, par exemple au moment de l'arrivée au jour de la lave.

#### 4. La nouvelle formule structurale de la cordiérite et les données de la déshydratation thermique.

Si les conclusions avancées dans le paragraphe précédent sont exactes, on devrait pouvoir mettre en évidence les deux sortes d'eau présentes dans la cordiérite par l'analyse thermopondérale. Dans ce but nous avons enregistré la déshydratation de quelques échantillons à la thermobalance (figure 6 a) dans les conditions suivantes : vitesse de chauffage  $300^{\circ}\text{C}/\text{heure}$  ; diamètre des grains : quelques dizaines de microns.

Dans tous les cas on observe une perte continue de poids dès la température ambiante, mais

le phénomène est très lent. Il accélère brusquement vers  $500^{\circ}\text{C}$ , et c'est à partir de cette température que la majeure partie de l'eau s'élimine. En général l'accélération de la perte de poids vers  $500^{\circ}\text{C}$  est si brusque qu'elle se traduit par une brisure sur les courbes.

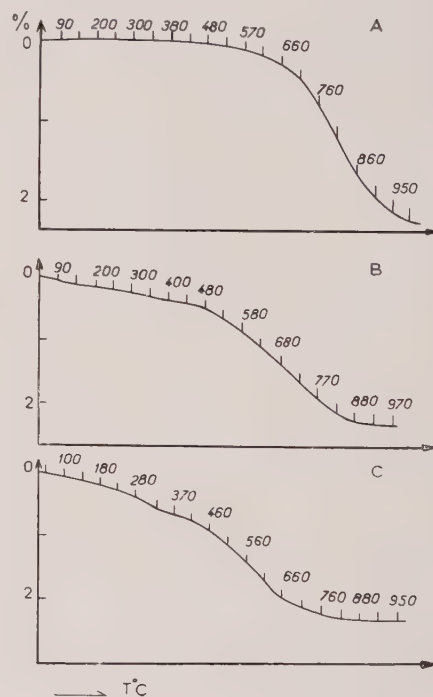


FIG. 6 (b). — Reproduction des courbes de thermobalance de la cordiérite de Kragerö, montrant l'effet de la dimension des grains sur l'allure de la déshydratation. Enregistrées avec une vitesse de chauffage  $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$  : (A) grains de 300-800  $\mu$  (B) grains de 20-80  $\mu$  (C) grains plus fins que 10  $\mu$ .

Les ordonnées sont graduées en pourcentages du poids initial en fonction de prises d'essai.

Ces résultats ne s'expliqueraient guère si la totalité de l'eau de la cordiérite était présente dans les canaux de la structure. Au contraire s'il existe, comme nous le supposons, deux sortes d'eau dans la cordiérite, la perte de poids dès la température ambiante pourrait s'expliquer par le départ de l'eau des canaux ; la perte de poids rapide vers  $500^{\circ}\text{C}$ , par le commencement du départ de l'eau engagée dans les tétraèdres.

Il est difficile de séparer quantitativement ces deux sortes d'eau d'après les courbes de thermobalance. En effet, la perte de poids à basse température se produit à vitesse sensiblement constante et lente ; s'il est probable que le point anguleux que l'on observe sur les courbes

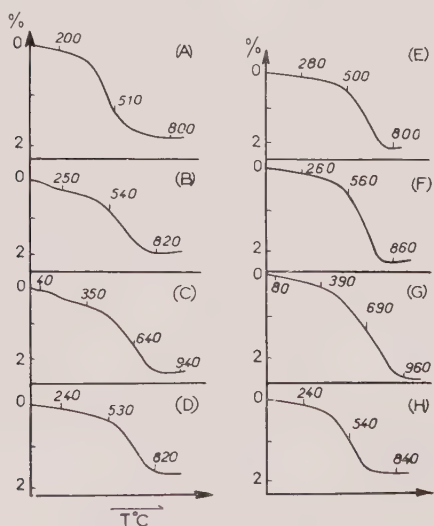


FIG. 6 (a). — Reproduction des courbes de thermobalance des cordiérites enregistrées avec une vitesse de chauffage de  $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$  : (A) Laramie, (B) Madagascar, (C) mont Bity, (D) Ankaditany, (E) Haddam, (F) Sugama, (G) Kragerö, (H) synthétique par voie hydrothermale.

Les ordonnées sont graduées en pourcentages du poids initial en fonction de prises d'essai.

vers 500°C est dû au commencement du départ de l'eau tétraédrique, il est certain qu'il ne coïncide pas avec la fin de la déshydratation de l'eau contenue dans les canaux.

Si l'on diminue la vitesse de chauffage ou la dimension des grains, on constate d'abord, comme il est normal que la température de déshydratation s'abaisse. De plus la séparation en deux types d'eau s'accroît (fig. 6 b), mais on n'arrive jamais à la séparer complètement.

On constate donc grâce à cette méthode d'étude l'existence de deux sortes d'eau dans la cordiérite dont l'une est plus fortement liée à la structure. On peut penser que ces deux types d'eau sont ceux dont l'étude chimique a conduit à admettre l'existence.

### CHAPITRE III.

#### TRANSFORMATION BASSE—HAUTE TEMPÉRATURE DE LA CORDIÉRITE

On peut diminuer les indices de réfraction de la cordiérite (A. Miyashiro, T. Iiyama, M. Yamasaki et T. Miyashiro, 1955) par un chauffage rapide (10 minutes) à 1 000°C ; en même temps, en général, l'angle 2V des axes optiques augmente. Ce changement affecte tous les échantillons, sauf ceux d'origine volcanique comme on le voit dans le tableau 8. Ces auteurs en ont

conclu qu'il existait deux formes de cordiérite qu'ils ont distinguées sous les noms de cordiérite basse-température (BT) et haute-température (HT). On doit admettre que les échantillons volcaniques se trouvent déjà à l'état naturel sous la forme HT.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'élucider la nature de cette transformation.

#### I. Variation des dimensions de la maille dans la transformation basse température — haute température.

La transformation ne s'accompagne pas de la destruction de l'édifice cristallin, qui reste orthorhombique. Nous avons mesuré en suivant la méthode décrite au chapitre I les paramètres de quelques-uns de nos échantillons transformés en la forme HT. Le tableau 9 donne les dimensions de leurs mailles dans les formes HT et, à titre de comparaison, celles de BT. On voit que la transformation ne s'accompagne que d'une variation extrêmement petite des paramètres (variation relative de 0,3 % au maximum), à peine supérieure aux erreurs de mesures. Il semble toutefois que l'indice de distorsion  $\Delta$  (ou  $a - b\sqrt{3}$ ) ait tendance à augmenter dans la transformation BT  $\rightarrow$  HT.

TABLEAU 9. — Variation des dimensions de la maille dans la transformation BT-HT.

No:	a (Å)		b (Å)		c (Å)		a-b $\sqrt{3}$ (Å)		$\Delta$	
	BT	HT	BT	HT	BT	HT	BT	HT	BT	HT
1.	17,045	17,096	9,728	9,740	9,345	9,341	0,246	0,245	0,27	0,27
2.	17,110	17,111	9,740	9,739	9,329	9,331	0,240	0,242	0,26	0,29
11.	17,025	17,047	9,762	9,762	9,329	9,324	0,115	0,138	0,12	0,16
12.	17,147	17,162	9,830	9,804	9,301	9,306	0,122	0,200	0,12	0,21
13.	17,079	17,102	9,731	9,728	9,354	9,354	0,225	0,252	0,25	0,29
16.	17,035	17,152	9,761	9,761	9,331	9,327	0,189	0,243	0,24	0,27

TABLEAU 8. — Variation des propriétés optiques à la suite du traitement thermique (à l'air libre) de la cordiérite.

No:	n <sub>p</sub>		n <sub>m</sub>		n <sub>g</sub>		2V autour de N <sub>p</sub>	
	BT	HT	BT	HT	BT	HT	BT	HT
1.	1,574	1,565	1,571	1,570	1,542	1,535	77*	77* (90°)
2.	1,577	1,563	1,543	1,547	1,545	1,535	92	103 (105°)
3.	1,534	1,520	1,535	1,534	1,545	1,539	89	( 96° )
4.	1,554	1,547	1,545	1,545	1,547	1,540	70	( 85° )
5.*	—	—	1,537	1,537	—	—	89	89
6.	1,535	1,520	1,541	1,539	1,545	1,541	73	( 90° )
7.	1,542	1,531	1,540	1,537	1,551	1,543	68	( 80° )
8.	1,559	1,532	1,542	1,537	1,554	1,543	72	82
9.	1,539	1,526	1,544	1,545	1,547	1,541	68	80 ( 80° )
10.	1,541	1,533	1,540	1,530	1,551	1,543	70	
11.	1,551	1,536	1,560	1,543	1,555	1,548	42	66 ( 70° )
12.	1,550	1,550	1,574	1,555	1,570	1,558	55	67 ( 70° )
13.*	1,537	1,537	1,542	1,542	1,545	1,545	98	98

BT : propriétés à l'état naturel.

HT : propriétés des échantillons chauffés à l'air libre à 1 000°C pendant 10 mn.

Les valeurs de 2V entre parenthèses sont les valeurs de 2V des échantillons chauffés à l'air libre à 1 000°C pendant 2 h.

\* : échantillon d'origine volcanique.

#### 2. La transformation BT $\rightarrow$ HT est-elle liée à la déshydratation ?

Si l'on compare les conditions de chauffage qui provoquent la transformation cordiérite BT  $\rightarrow$  HT et les données de la déshydratation thermique du chapitre précédent, il apparaît que ces conditions de chauffage doivent suffire à déshydrater complètement le minéral. On peut donc penser que c'est cette déshydratation qui est la cause de la transformation.

Pour le vérifier, nous avons étudié simultanément la déshydratation et les propriétés

optiques des deux échantillons n° 1 et n° 2. Après broyage en grains de quelques dizaines de microns, ces deux échantillons ont été portés

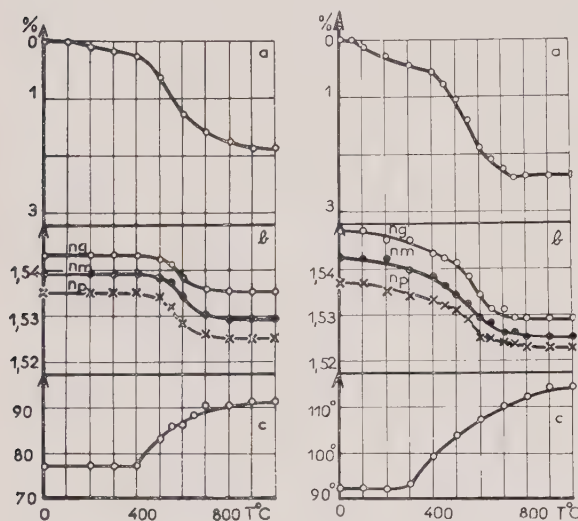


FIG. 7. — Perte du poids par chauffage et variation des propriétés optiques des cordiérites de Laramie (gauche) et de Kragero (droite). Les ordonnées du graphique de perte du poids sont graduées en pourcentages du poids initial.  
a : perte de poids ; b : indices ; c :  $2V(n_p)$ .

successivement, et pendant une durée de 2 jours, à une série de températures échelonnées entre la température ambiante et 1 000° C.

Entre chaque palier de température les échantillons ont été refroidis, et l'on a déterminé leur masse (d'où l'on déduit la teneur en eau) et les indices de réfraction par la méthode de l'immersion. On a également mesuré l'angle  $2V$  des axes optiques. Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement en fonction de la température de chauffage dans la figure 7.

On voit qu'il existe, dans l'ensemble, un excellent parallélisme entre la variation des propriétés physiques caractérisant la transformation BT  $\rightarrow$  HT et la déshydratation.

Si, pour les indices de réfraction le parallélisme est parfait, la variation de l'angle  $2V$  des axes optiques est un peu en avance sur la déshydratation. Mais ceci peut s'expliquer par l'extrême sensibilité de l'angle  $2V$  à de très petits changements des indices de réfraction.

La déshydratation de la cordiérite n'est cependant pas le seul phénomène responsable de la transformation. Il s'y ajoute l'oxydation du fer ferreux contenu dans l'échantillon.

Le tableau 10 montre l'importance de ce phé-

nomène pour quelques échantillons convertis à la forme HT par chauffage à 1 000° C pendant 10 minutes ou 1 heure ; on remarquera que la majeure partie de l'oxydation se produit pendant les 10 premières minutes de chauffage et qu'elle ne progresse plus ensuite beaucoup.

TABLEAU 10. — Oxydation du fer ferreux dans la transformation BT-HT de la cordiérite.

Teneur en FeO  
et degré d'oxydation du produit chauffé

No:	% FeO à l'état naturel	1000° C 10min.		1000° C 1h.		1000° C 24h.		800° C 1h.	
		A	B	A	B	A	B	A	B
1.	2,59	2,3 <sup>k</sup>	12	2,1 <sup>k</sup>	19	-	-	-	-
2.	2,89	1,6	46	1,6	46	1,4 <sup>k</sup>	53	2,3 <sup>k</sup>	22
3.	3,45	3,5	0	3,3	1	-	-	-	-
4.	4,18	2,1	48	2,1	48	2,2	47	2,8	36
6.	4,4	4,3	5	-	3,8	16	-	-	-
7.	4,89	4,0	20	-	-	-	-	-	-
8.	4,91	4,4	12	4,3	14	-	-	-	-
9.	5,04	4,0	22	4,0	22	5,4	53	4,2	18
10.	6,4	6,0	9	-	-	-	-	-	-
11.	7,12	5,2	27	5,1	27	5,1	27	5,7	21
12.	11,53	9,5	20	8,5	28	6,5	45	8,8	25

A : pourcentage de FeO dans le produit

B : (pourcentage de FeO oxydé)/(pourcentage de FeO initial)  $\times 100$ .

TABLEAU 10 bis. — Oxydation du fer ferreux en fonction de la température de chauffage (cordiérite de Haddam n° 11).

temp° C	A	B
0,0	7,12	0,0
350° C	0,30	0,8
400	0,40	3
500	1,05	17
600	1,56	19
700	2,35	21
800	2,40	25
900	2,41	27
1000	2,42	27

1<sup>re</sup> colonne : température de chauffage (1 h.)

2<sup>e</sup> colonne : Diminution du poids (%).

A : pourcentage de FeO dans le produit.

B : (pourcentage de FeO oxydé)/(pourcentage de FeO initial)  $\times 100$ ..... (oxydation complète = 100).

Cette oxydation se produit principalement entre 400° et 500° C, au moment du départ de l'eau « tétraédrique » ; le tableau 10 bis montre ce fait pour l'échantillon de Haddam (n° 11).

Finalement il ne fait pas de doute que la transformation BT  $\rightarrow$  HT est liée à un changement dans la composition chimique de l'échantillon, correspondant, pour l'essentiel, à une perte d'eau et accessoirement à une fixation d'oxygène.

On peut calculer la variation des densités et des indices de réfraction dans la transformation BT-HT uniquement à partir de ces changements de la composition chimique.



En ce qui concerne les *densités*, le volume de la maille ne changeant pratiquement pas dans la transformation, la variation des densités ne doit pas dépendre que de ce qui sort de la maille (l'eau) et de ce qui y entre (l'oxygène) ; on peut donc la calculer sans peine. Le tableau II groupe pour quelques échantillons les données nécessaires à ce calcul ; on voit qu'il y a un bon accord entre  $\Delta d = d_{BT} - d_{BT}$  calculé (colonne 3) et  $\Delta d$  mesuré (colonne 4).

TABLEAU II. — Calcul de la densité de la cordiérite de HT à partir des données chimiques et de la densité de la forme BT.

No:	$d_{BT}$	$h$	$d_{cal.}$	$d_{obs.}$	$d_{HT\ obs.}$	$d_{HT\ cal.}$
1.	2,572	1,68	0,048	0,042	2,530	2,526
2.	2,593	2,31	0,060	0,058	2,535	2,533
3.	2,584	1,72	0,044	0,043	2,540	2,541
4.	2,579	2,42	0,065	0,062	2,520	2,517
6.	2,581	1,81	0,047	0,041	2,534	2,540
7.	2,620	2,02	0,053	0,040	2,585	2,567
8.	2,586	2,20	0,057	0,053	2,533	2,529
9.	2,586	2,05	0,052	0,036	2,550	2,534
10.	2,618	1,62	0,042	0,039	2,576	2,579
11.	2,655	2,23	0,059	0,064	2,591	2,596
12.	2,732	2,47	0,067	0,064	2,668	2,665

$h$  : perte de poids au chauffage.

$$\begin{aligned} d_{cal} &: \Delta d_{cal} \\ d_{obs} &: \Delta d_{obs} \end{aligned}$$

En ce qui concerne les *indices de réfraction* le calcul est plus compliqué puisqu'il n'existe pas de relation directe entre le contenu de la maille et les propriétés optiques. En première approximation on peut pourtant utiliser dans ce but les réfractivités spécifiques.

Nous avons conduit les calculs en utilisant la formule de Gladstone-Dale :

$$R = \frac{n - 1}{d} = \sum r_i p_i$$

ici  $R$  : réfractivité spécifique

$\bar{n}$  : indice moyen de réfraction ( $= (n_p + n_m + n_g)/3$ )

$d$  : densité

$r_i$  : réfractivité spécifique des oxydes constituants

$p_i$  : pourcentage des oxydes constituants.

Les réfractivités spécifiques données par Larsen et Berman (1934) sont pour

FeO . . . . .	0,187
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,308
H <sub>2</sub> O . . . . .	0,340

Le tableau 12 permet de comparer la variation de l'indice moyen accompagnant la transformation que l'on a observé et celui obtenu par cette méthode de calcul (1). L'accord est satisfaisant.

TABLEAU 12. — Calcul des indices de réfraction des cordiérites HT à l'aide des réfractivités spécifiques.

No:	$\bar{n}_{BT}$	$\bar{n}_{BT}$	$\bar{n}_h$	$\bar{n}_f$	$\bar{n}_{f'}$	$\bar{n}_{f''}$	$d_{BT}$	$d_{HT}$	$\bar{n}_{HT\ cal.}$	$\bar{n}_{HT\ obs.}$
1.	1,539	0,2096	1,92	2,59	2,3	0,38	2,572	2,530	1,525	1,530
2.	1,542	0,2092	2,45	2,89	1,6	1,52	2,593	2,535	1,525	1,527
3.	1,538	0,2082	1,73	3,43	3,5	0,06	2,584	2,541	1,523	1,534
4.	1,545	0,2115	2,64	4,18	2,1	2,37	2,579	2,520	1,533	1,535
6.	1,540	0,2092	1,81	4,4	4,3	0,2	2,581	2,540	1,525	1,532
7.	1,546	0,2084	2,13	4,89	4,0	1,11	2,620	2,583	1,534	1,536
8.	1,545	0,2108	2,27	4,91	4,4	0,69	2,586	2,533	1,532	1,534
9.	1,543	0,2097	2,15	5,04	4,0	1,22	2,586	2,550	1,531	1,535
10.	1,546	0,2086	1,6	6,4	6,0	0,2	2,618	2,579	1,533	1,538
11.	1,558	0,2107	2,45	7,12	5,2	2,29	2,655	2,596	1,545	1,542
12.	1,571	0,2090	2,66	11,02	9,5	1,98	2,732	2,665	1,552	1,554

$R_{BT}$  réfractivité spécifique de la forme BT  $= \left( \frac{\bar{n}_{BT\ obs} - 1}{d_{BT}} \right)$

$p_h$  : % de H<sub>2</sub>O (+),  $p_f$  : pourcentage de FeO, dans la forme BT,  $p_{f'}$  : % de FeO dans la forme HT,  $p_{f''}$  : augmentation du % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans la forme HT.

En conclusion on voit donc qu'il y a non seulement parallélisme entre la variation des propriétés physiques et les changements chimiques qui accompagnent la transformation BT-HT, mais que la variation de ces propriétés physiques peut être calculée en faisant uniquement appel à ces changements chimiques.

(1) Exemple de calcul de  $\bar{n}_{HT}$  de la cordiérite à partir des données du tableau 12 A.

$$\frac{\bar{n}_{BT} - 1}{d_{BT}} = R_{BT} = \sum r_i p_i' + p_h r_{H_2O} + p_{f'} r_{FeO}$$

$p_i'$  : pourcentages des oxydes constituants outre que FeO, H<sub>2</sub>O dans la forme BT.

$x$  g de la cordiérite devient  $x - xg$  après chauffage

$x$  : (masse de l'eau partie) — (masse d'oxygène entrée) = ( $h$  du tableau 11).

Les  $p_i'$  deviennent  $p_i''$  après déshydratation et sont données par la formule :

$$p_i'' = \frac{p_i'}{1 - x}$$

On a donc pour la forme HT.

$$\begin{aligned} \frac{\bar{n}_{HT} - 1}{d_{HT}} &= \sum p_i' r_i + p_{f'} r_{FeO} + p_{f''} r_{Fe_2O_3} \\ &= \frac{1 - x}{1} \sum p_i' r_i + p_{f'} r_{FeO} + p_{f''} r_{Fe_2O_3} \\ &= \left( \frac{R_{BT} - p_h r_{H_2O} - p_{f'} r_{FeO}}{1 - x} \right) + p_{f'} r_{FeO} + p_{f''} r_{Fe_2O_3} \end{aligned}$$

On en déduit  $\bar{n}_{HT} = R_{HT} d_{HT} + 1$ .

### 3. Équilibre entre les formes BT et HT en fonction de la pression d'eau et de la température.

Puisque la transformation BT-HT est une déshydratation, on peut supposer qu'il existe entre ces deux formes un équilibre que l'on peut écrire



Si à la forme basse température était associée une quantité d'eau stœchiométriquement déterminée, et si les cordiérites BT et HT formaient deux phases distinctes cet équilibre serait univariant, et ces deux phases ne coexisteraient, à une température donnée, que sous une pression d'eau donnée.

En fait, nous savons que les choses sont beaucoup plus compliquées puisque l'eau occupe dans la cordiérite deux positions cristallographiques différentes ; de plus, il n'est pas sûr que l'on puisse considérer les deux formes BT et HT comme thermodynamiquement distinctes. On peut néanmoins penser qu'en plaçant une cordiérite HT sous une pression d'eau élevée, on arrivera à la réhydrater, et à la transformer en la forme BT. Nous allons montrer que cette opération est possible, et même qu'il existe un équilibre pseudo-univariant entre les deux formes.

Les essais ont porté sur deux échantillons provenant l'un de Laramie Range, Wyoming, U. S. A. (n° 1) et l'autre de Madagascar (n° 6) ; ils ont été choisis pour leur faible teneur en fer. de façon à pouvoir négliger les changements éventuels dans le degré d'oxydation de cet élément. Nous avons ultérieurement utilisé les échantillons de mont Bity, Madagascar (n° 9), de Haddam, Connecticut, U. S. A. (n° 11) et de Sugama, Dept. de Fukushima, Japon (n° 12) pour examiner l'effet de la teneur en fer, et de l'indice de distorsion  $\Delta$  sur cet équilibre.

On utilise ces échantillons soit à l'état naturel (BT), soit après transformation en la forme HT par chauffage à 1 000° C.

Dans les deux cas ils sont d'abord réduits en grains d'environ 50 microns ; quelques centaines de milligrammes de cette poudre sont alors placés dans un petit creuset de platine, qui est lui-même introduit avec une quantité mesurée d'eau distillée dans un autoclave du type décrit par J. Wyart et G. Sabatier (1957), dont le volume intérieur est de 36 cm<sup>3</sup>. L'autoclave est mis à chauffer dans un four dont la température est maintenue constante à  $\pm 10^\circ$  C près pendant un

temps variable, indiqué pour chaque essai dans les tableaux 13 à 17. La pression est déduite de la quantité d'eau contenue dans l'autoclave en utilisant les tables de Kennedy (1950). Puis l'autoclave est refroidi (pour une température de 700° C, ce refroidissement dure environ 6 heures) et ouvert. On mesure sur chaque produit la teneur en eau, les indices de réfraction et l'angle  $2V$  des axes optiques.

TABLEAU 13. — Essais à partir de la cordiérite de Laramie Range (n° 1).

Propriétés du produit.

No:	T° C	p <sup>bars</sup>	t	A	B	n <sub>p</sub>	n <sub>m</sub>	n <sub>g</sub>	2V(—)	h	C
L-1	800	800	1	BT	o	1,534	1,539	1,543	75°	1,9	I
L-2	800	700	2	"	"	1,536	1,534	1,538	80	1,1	II
L-3	800	500	2	"	"	1,530	1,534	1,538	81	1,0	II
L-4	800	400	1	"	"	1,526	1,531	1,535	85	0,2	III
L-5	800	200	1	"	"	1,526	1,530	1,535	90	0,1	III
L-6	800	100	1	"	"	1,526	1,530	1,535	83	0,1	III
L-7	700	1200	2	"	"	1,534	1,539	1,543	79	1,5	I
L-8	700	800	2	"	"	1,534	1,539	1,543	79	1,9	I
L-9	700	600	2	"	"	1,534	1,539	1,543	81	1,8	I
L-10	680	500	2	"	"	1,530	-	1,539	85	1,3	II
L-11	700	400	2	"	"	1,530	1,534	1,538	89	1,0	II
L-12	700	300	2	HT	"	1,530	1,534	1,538	77	0,8	II
L-13	700	200	2	BT	"	1,530	1,534	1,538	90	0,8	II
L-14	700	100	2	"	"	1,526	1,532	1,536	92	0,1	III
L-15	700	400	7	"	"	1,520	1,534	1,538	80	1,1	II
L-16	600	1000	2	"	"	1,525	1,539	1,543	79	1,3	I
L-17	600	1000	2	HT	"	1,525	1,539	1,543	80	1,9	I
L-18	600	400	7	BT	"	1,534	-	1,543	82	1,7	I
L-19	600	300	2	"	"	1,534	1,539	1,543	84	-	I
L-20	600	200	2	"	"	1,530	1,534	1,538	84	1,0	II
L-21	600	100	2	"	"	1,530	-	1,539	84	1,1	II
L-22	550	300	3	"	"	1,532	-	1,540	83	1,9	I
L-23	550	100	3	"	"	1,534	-	1,543	84	1,3	II
L-24	500	1600	7	"	"	1,534	1,539	1,543	72	1,9	I
L-25	500	1500	14	HT	cha	1,537	1,546	1,544	53	-	I <sup>o</sup>
L-26	500	1200	14	BT	o	1,534	1,539	1,543	75	1,9	I
L-27	500	800	7	"	"	1,534	-	1,543	-	1,8	I
L-28	450	1200	7	HT	cha	-	-	1,543	-	-	I <sup>o</sup>
L-29	450	800	7	BT	"	-	-	-	71	-	I <sup>o</sup>

t : durée du chauffage en jours. A : forme de la cordiérite à partir de laquelle l'essai a été effectué. B : phases dans le produit après l'essai (c : cordiérite seule c + m : un peu de matière micacée et beaucoup de cordiérite). C : domaines correspondant à la figure 8 et 9. h : % de perte de poids par chauffage à 1 000° C.

Propriétés de la cordiérite de Laramie Range à l'état naturel :

$$n_p = 1,534, \quad n_m = 1,539, \quad n_g = 1,543, \quad 2V(-) = 73^\circ, \\ \text{H}_2\text{O} = 1,92 \%$$

ses propriétés deviennent après déshydratation :

$$n_p = 1,525, \quad n_m = 1,530, \quad n_g = 1,535, \quad 2V(-) = 90^\circ, \\ \text{H}_2\text{O} = 0,0 \%$$

Les résultats détaillés de ces essais sont donnés dans les tableaux 13 à 17.

Dans la figure 8, on a représenté dans un graphique pression-température, les résultats obtenus avec l'échantillon n° 1. On a figuré chaque essai par un rond noir lorsque la teneur en eau, et les indices de réfraction étaient, après l'expérience, égaux à ceux de l'échantillon naturel ; par une croix lorsqu'après essai la teneur en eau était nulle, ou presque nulle, et les indices de

réfraction étaient égaux à ceux de la forme HT ; par un rond blanc lorsque la teneur en eau et les indices étaient intermédiaires entre les valeurs relatives aux formes BT et HT. On peut distinguer dans cette figure trois domaines.

Dans le domaine (I) (haute pression et basse température) les indices de réfraction et la teneur en eau ne changent pas lorsque l'on part d'un échantillon BT. C'est le domaine de stabilité de la forme BT. En partant d'échantillons

TABLEAU 14. — Essais à partir de la cordiérite de Madagascar (n° 6).

Propriétés du produit.												
Ess.	T°C	p <sup>bars</sup>	t	A	B	n <sub>p</sub>	n <sub>m</sub>	n <sub>g</sub>	2V(—)	h	a	C
M-1	800	800	1	BT	e	1,534	1,540	1,543	83'	1,4	II	
M-2	"	500	"	"	"	1,532	1,538	1,542	89	0,5	II	
M-3	"	400	"	"	"	1,530	1,536	1,541	90	0,1	III	
M-4	"	200	"	"	"	1,530	1,536	1,541	90	0,1	III	
M-5	700	1000	2	"	"	1,536	1,541	1,545	81	0,8	II	
M-6	"	600	"	"	"	1,532	1,538	1,542	89	0,5	II	
M-7	"	600	7	HT	"	1,534	1,540	1,543	83'	1,4	II	
M-8	"	400	2	BT	"	1,532	1,538	1,542	89	0,5	II	
M-9	"	400	7	HT	"	1,534	1,540	1,543	83'	1,4	II	
M-10	"	300	5	BT	"	1,532	1,538	1,542	89	0,5	II	
M-11	"	100	2	"	"	1,532	1,538	1,542	89	0,5	II	
M-12	600	1000	4	HT	"	1,536	1,541	1,545	81	0,8	II	
M-13	"	400	2	BT	"	1,532	1,538	1,542	89	0,5	II	
M-14	"	300	7	"	"	1,532	1,538	1,542	81	0,8	II	
M-15	500	2000	7	HT	c+m	—	—	—	—	—	17	
M-16	"	1500	4	"	"	1,530	1,536	1,541	—	—	17	
M-17	"	200	2	BT	"	1,532	1,538	1,542	—	—	17	
M-18	450	1200	7	BT	c+m	—	—	—	—	—	19	
M-19	400	1000	7	"	"	—	—	—	—	—	17	

Mêmes abréviations que dans le tableau 13.

Propriétés de la cordiérite de Madagascar à l'état naturel :

$$n_p = 1,535, n_m = 1,541, n_g = 1,545, 2V(—) = 73^\circ, \\ H_2O = 1,8 \text{ } \%$$

Elles deviennent après déshydratation :

$$n_p = 1,530, n_m = 1,536, n_g = 1,541, 2V(—) = 90^\circ, \\ H_2O = 0,0 \text{ } \%$$

TABLEAU 15. — Essais à partir de la cordiérite de Mont Bity, Madagascar (n° 9).

Propriétés du produit.												
Ess.	T°C	p <sup>bars</sup>	t	A	B	n <sub>p</sub>	n <sub>m</sub>	n <sub>g</sub>	h	a	C	
B-1	600	1000	1	HT	e	1,535	1,539	1,544	1,1	II		
B-2	"	800	"	BT	"	1,534	1,539	1,544	1,0	II		
B-3	"	600	"	HT	"	1,532	1,536	1,542	0,5	II		
B-4	"	500	"	"	"	1,532	1,536	1,542	0,5	II		
B-5	"	400	"	"	"	1,530	1,535	1,541	0,0	III		
B-6	700	1000	2	BT	"	1,536	1,541	1,545	1,3	II		
B-7	"	800	"	"	"	1,534	1,538	1,543	1,0	II		
B-8	"	600	"	"	"	1,535	1,538	1,542	1,0	II		
B-9	"	400	"	BT	"	1,532	1,537	1,541	0,6	II		
B-10	"	"	"	BT	"	1,532	1,537	1,541	0,6	II		
B-11	"	100	"	HT	"	1,530	1,535	1,541	0,0	III		
B-12	600	1000	7	"	"	1,536	1,541	1,545	1,4	II		
B-13	"	500	4	BT	"	1,535	1,540	1,544	1,4	II		
B-14	"	300	"	"	"	1,532	1,536	1,541	0,5	II		
B-15	"	200	"	"	"	1,532	1,536	1,541	0,5	II		
B-16	"	100	"	"	"	1,532	1,536	1,541	0,5	II		
B-17	550	1000	4	HT	"	1,539	1,544	1,547	2,0	I		
B-18	"	600	"	BT	"	1,539	1,544	1,547	2,0	I		
B-19	"	700	"	"	"	1,537	1,542	1,546	1,5	II		

Mêmes abréviations que dans le tableau 13.

Propriétés de la cordiérite de Mont Bity à l'état naturel :

$$n_p = 1,539, n_m = 1,544, n_g = 1,547, 2V(—) = 68^\circ, \\ H_2O = 2,03 \text{ } \%$$

Elles deviennent après déshydratation :

$$n_p = 1,530, n_m = 1,535, n_g = 1,541, 2V(—) = 80^\circ, \\ H_2O = 0,0 \text{ } \%$$

TABLEAU 16. — Essais à partir de la cordiérite de Haddam (n° 11).

Propriétés du produit.												
Ess.	T°C	p <sup>bars</sup>	t	A	B	n <sub>p</sub>	n <sub>m</sub>	n <sub>g</sub>	2V(—)	h	a	C
H-1	600	1000	1	HT	e	1,548	1,556	1,559	50'	1,5	II	
H-2	"	800	"	BT	"	1,548	1,556	1,559	50	1,5	II	
H-3	"	600	"	"	"	1,546	1,554	1,557	60	1,3	II	
H-4	"	500	"	HT	"	1,536	1,543	1,548	65	0,1	III	
H-5	"	400	"	"	"	1,536	1,543	1,548	65	0,1	III	
H-6	700	1000	2	BT	"	1,546	1,554	1,557	70	1,5	II	
H-7	"	800	"	"	"	1,543	1,550	1,554	50	1,0	II	
H-8	"	600	"	"	"	1,543	1,550	1,554	50	1,0	II	
H-9	"	400	"	HT	"	1,543	1,550	1,554	60	1,2	II	
H-10	"	400	"	BT	"	1,543	1,550	1,554	60	1,1	II	
H-11	"	100	"	"	"	1,538	1,546	1,550	64	0,4	II	
H-12	600	1000	7	HT	"	1,548	1,556	1,559	50	1,6	II	
H-13	"	500	4	BT	"	1,545	1,555	1,557	50	1,5	II	
H-14	"	300	4	"	"	1,543	1,550	1,554	53	1,1	II	
H-15	"	200	"	"	"	1,542	1,549	1,551	58	0,8	II	
H-16	"	100	"	"	"	1,540	1,547	1,551	60	0,6	II	
H-17	550	1000	4	HT	"	1,551	1,560	1,562	50	2,3	I	
H-18	500	800	4	BT	"	1,551	1,560	1,562	60	2,2	I	
H-19	"	700	"	"	"	1,548	1,558	1,560	60	1,5	II	

Mêmes abréviations que dans le tableau 13.

Propriétés de la cordiérite de Haddam à l'état naturel :

$$n_p = 1,551, n_m = 1,560, n_g = 1,562, 2V(—) = 42^\circ, \\ H_2O = 2,45 \text{ } \%$$

Elles deviennent après déshydratation :

$$n_p = 1,536, n_m = 1,543, n_g = 1,548, 2V(—) = 66^\circ, \\ H_2O = 0,0 \text{ } \%$$

TABLEAU 17. — Essais à partir de la cordiérite de Sugama (n° 12).

Propriétés du produit.												
Ess.	T°C	p <sup>bars</sup>	t	A	B	n <sub>p</sub>	n <sub>m</sub>	n <sub>g</sub>	h	a	C	
S-1	800	1000	1	HT	e	1,556	—	1,570	1,6	II		
S-2	"	800	"	BT	"	1,555	1,564	1,567	1,1	II		
S-3	"	600	"	HT	"	1,554	1,562	1,565	0,8	II		
S-4	"	500	"	"	"	1,552	1,559	1,562	0,3	III		
S-5	"	400	"	"	"	1,550	1,555	1,558	0,0	III		
S-6	700	1000	2	BT	"	1,558	1,571	1,574	1,5	II		
S-7	"	800	"	"	"	—	—	1,568	1,2	II		
S-8	"	600	"	"	"	—	—	1,566	0,7	II		
S-9	"	400	"	HT	"	1,552	1,562	1,566	0,8	II		
S-10	"	400	"	BT	"	1,552	—	1,566	0,7	I		
S-11	"	100	"	HT	"	1,550	—	1,558	0,0	III		
S-12	600	1000	7	HT	"	1,558	1,572	1,575	2,0	II		
S-13	"	500	4	BT	"	1,556	1,566	1,570	1,5	II		
S-14	"	300	"	"	"	1,556	1,566	1,570	1,5	II		
S-15	"	200	"	"	"	1,553	1,562	1,564	0,8	II		
S-16	"	100	"	"	"	1,552	1,560	1,564	0,6	II		
S-17	550	1000	"	HT	"	1,560	1,574	1,578	2,4	I		
S-18	500	800	"	BT	"	1,560	1,574	1,578	2,5	I		
S-19	"	700	"	"	"	1,558	1,572	1,575	1,6	II		

Mêmes abréviations que dans le tableau 13.

Propriétés de la cordiérite de Sugama sont à l'état naturel :

$$n_p = 1,560, n_m = 1,574, n_g = 1,578, 2V(—) = 55^\circ, \\ H_2O = 2,66 \text{ } \%$$

Elles deviennent après déshydratation :

$$n_p = 1,550, n_m = 1,555, n_g = 1,558, 2V(—) = 67^\circ, \\ H_2O = 0,0 \text{ } \%$$



HT, il y a réhydratation et l'on obtient des produits dont les teneurs en eau et les propriétés optiques sont très voisines de celles de la forme BT. On remarquera en particulier que dans cette réhydratation des cordiérites HT, la quantité d'eau réintroduite arrive à dépasser la totalité de l'eau « tétraédrique ».

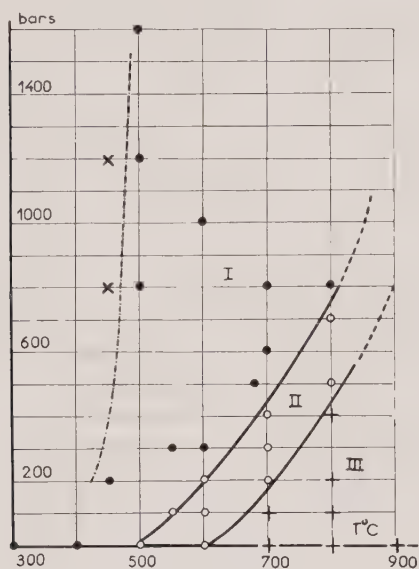


FIG. 8. — Domaines de stabilité des formes BT (I), HT (III) et intermédiaire (II) de la cordiérite de Laramie. La courbe pointillée délimite vers les basses températures le domaine où la cordiérite n'est plus stable.

Dans le domaine (III) (haute température et basse pression), la teneur en eau devient nulle si l'on part d'une forme BT, ou reste nulle si l'on part d'une forme HT, et les propriétés optiques deviennent, ou restent, celles de la cordiérite HT.

Ces deux domaines ne sont pas séparés par une courbe comme cela se produirait si l'équilibre était vraiment univariant, mais par une zone (domaine II ronds blancs) où les teneurs en eau et les propriétés optiques sont intermédiaires entre celles des formes BT et HT. L'existence de cordiérites intermédiaires pourrait s'expliquer par un défaut d'équilibre, et un mélange intime des deux formes stables dans les domaines (I) et (III). Mais cette hypothèse est en contradiction avec le fait que leurs propriétés ne varient pas avec la durée des essais (essais nos L-15, M-10, M-14, B-12, H-12, S-12). Elles semblent donc bien correspondre à un état d'équilibre, et il faut considérer que le domaine (II) délimite les conditions d'existence de ces cordiérites inter-

médiaires. L'équilibre n'est donc pas rigoureusement univariant, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre.

Signalons enfin que dans certains essais effectués à basse température et haute pression, la cordiérite s'est partiellement décomposée en un mélange de produits argileux. On peut admettre que dans ces conditions, la cordiérite devient instable : dans la figure 8, nous avons séparé approximativement ce domaine de celui de la cordiérite BT par une ligne pointillée.

Nous avons fait les mêmes essais sur les cordiérites nos 6, 9, 11 et 12 plus riches en fer et d'indices de distorsion  $\Delta$  différents.

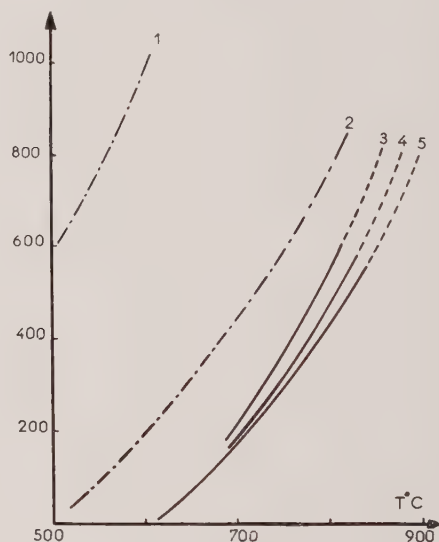


FIG. 9. — 1. Courbe séparant les domaines I et II pour les cordiérites de Mont Bity, Haddam, Sugama.

2. Courbes séparant les domaines I et II pour les cordiérites de Laramie et de Madagascar.
3. Courbe séparant les domaines II et III pour les cordiérites de Haddam et de Sugama.
4. Courbe séparant les domaines II et III pour la cordiérite de Mont Bity.
5. Courbe séparant les domaines II et III pour les cordiérites de Laramie et de Madagascar.
- I. Domaine de stabilité de la cordiérite BT.
- II. Domaine de stabilité de la cordiérite intermédiaire.
- III. Domaine de stabilité de la cordiérite HT.

Comme on le voit sur les tableaux 13, 14, 15, 16 et 17 et sur la figure 9, la limite qui sépare le domaine de stabilité de la cordiérite intermédiaire (domaine II de la figure 8) de celui de la cordiérite HT, correspond à peu près à la limite que nous avons obtenue pour la cordiérite de Laramie Range (no 1), mais la limite entre les

domaines I et II est très variable. Nous n'avons malheureusement pu déterminer la limite entre les domaines I et II pour les cordiérites 9, 11 et 12 qu'à la température de 600°C, en raison de la limitation des pressions réalisables dans nos autoclaves.

Il semble que pour les cordiérites riches en fer, la courbe limitant les domaines I et II soit décalée vers les hautes pressions et basses températures. Mais les cordiérites nos 11 et 12 qui sont riches en fer étant aussi des échantillons de petit indice de distorsion  $\Delta$ , nous ne pouvons pas dire si cette variation est due à la différence des teneurs en fer, ou des indices de distorsion  $\Delta$ .

En résumé la transformation HT  $\rightleftharpoons$  BT correspond à une déshydratation accompagnée d'une légère oxydation de la cordiérite sans destruction de l'édifice cristallin. Cette transformation est réversible et fonction de la température et de la pression d'eau.

#### 4. Vue d'ensemble sur le polymorphisme de la cordiérite.

Nous avons autrefois classé les cordiérites en deux groupes principaux (A. Miyashiro, T. Iiyama, M. Yamasaki et T. Miyashiro, 1955) : les cordiérites HT dont les propriétés optiques ne subissent pas de changement par chauffage à 800-1 000°C ; les cordiérites BT dont les indices diminuent sous l'effet de ce traitement.

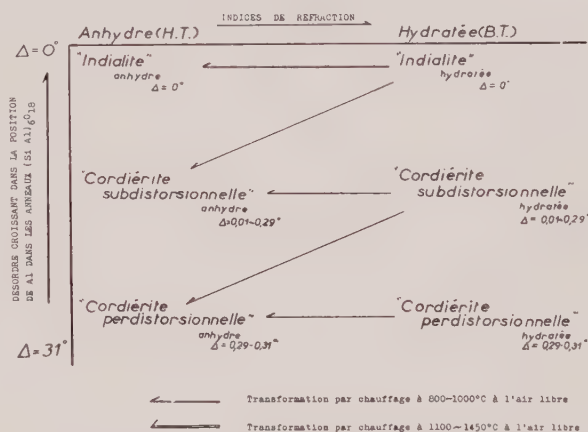
Sachant maintenant que cette transformation est essentiellement une déshydratation, il nous paraît préférable pour éviter toute confusion, et notamment pour marquer qu'il ne s'agit pas d'un changement structural comme c'est le cas dans d'autres familles de silicates, de désigner la cordiérite HT sous le nom de *cordiérite anhydre* et la cordiérite BT sous le nom de *cordiérite hydratée*.

Chaque cordiérite, qu'elle soit anhydre ou hydratée, est hexagonale ou pseudo-hexagonale, et s'écarte alors plus ou moins de la symétrie hexagonale. Nous avons vu que l'on peut caractériser cet écart par l'indice de distorsion  $\Delta$  de Miyashiro, et que ces variations peuvent s'expliquer par un désordre plus ou moins grand dans l'arrangement des atomes d'aluminium dans les anneaux (Si Al)<sub>6</sub>O<sub>18</sub>. Cet auteur avait proposé de désigner sous le nom de cordiérite « perdistorsionnelle » les échantillons pour lesquels  $\Delta$  prend la valeur maximum (0,29-0,31° Cu K $\alpha_1$ ), par cordiérite « subdistorsionnelle » les échantillons pour lesquels  $\Delta$  est compris entre 0,01° et

cette valeur maximum et enfin sous le nom d'« indialite » les échantillons pour lesquels  $\Delta = 0^\circ$ .

Nous donnons dans le tableau suivant (n° 18) une vue d'ensemble du polymorphisme de la cordiérite ; ce tableau précise pour chacune des variétés précédentes le degré d'hydratation et l'écart à la symétrie hexagonale.

TABLEAU 18. — Vue d'ensemble du polymorphisme de la cordiérite.



## CHAPITRE IV

### APPLICATIONS

Nous examinerons dans ce chapitre quelques applications des résultats précédents. Nous verrons d'abord comment on peut évaluer la composition chimique de la cordiérite à l'aide de mesures physiques (diffraction des rayons X, ou déterminations optiques) faciles à réaliser.

Nous appliquerons ensuite la courbe d'équilibre des cordiérites hydratée-anhydre à quelques problèmes géologiques.

#### 1. Détermination

##### de la composition chimique

à partir des données cristallographiques et optiques.

La principale cause de variation de la composition chimique de la cordiérite, et la seule qui semble présenter un intérêt pétrographique est le remplacement du magnésium en position hexacoordonnée par Fe<sup>+2</sup> (et pour une petite part Mn). Nous allons décrire deux méthodes permettant à l'aide de mesures physiques simples

de déterminer le rapport (exprimé en nombre d'atomes)

$$r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Mg}} \times 100.$$

a) *A partir des données de la diffraction des rayons X.*

Dans le chapitre II nous avons mesuré la maille de nombreux échantillons de cordiérites. Bien qu'elle varie peu, des mesures précises de ses dimensions pourraient servir à calculer  $r$  s'il existait une relation simple entre  $r$  et les paramètres.

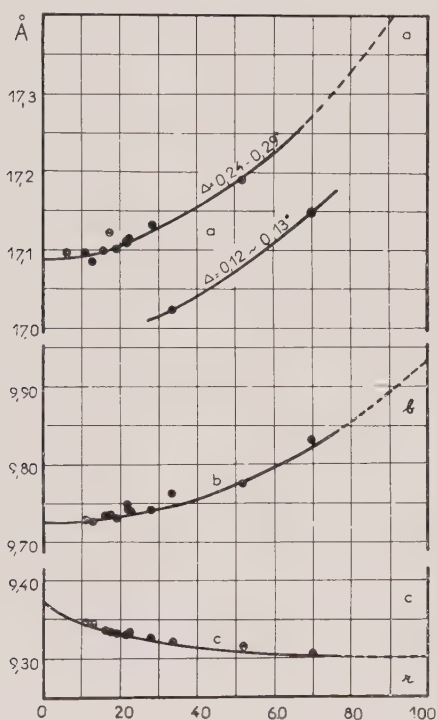


FIG. 10. — Paramètres de la cordiérite en fonction de

$$r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Mg}} \times 100.$$

La figure 10 montre la variation de  $a$ ,  $b$ , et  $c$  en fonction de  $r$ . On constate qu'alors qu'il n'existe aucune relation simple entre  $a$  et  $r$ , les paramètres  $b$  et  $c$  varient régulièrement en fonction de  $r$ . Pour chaque valeur de  $r$ , il peut exister plusieurs valeurs de  $a$ , correspondant à un indice de distorsion  $\Delta$  variable.

C'est par la mesure de  $b$ , dont la variation est relativement importante que l'on pourrait dé-

terminer avec le plus de précision  $r$ ; il n'existe malheureusement dans le diffractogramme aucune raie (0k0) d'intensité convenable et bien séparée, qui permet de calculer rapidement  $b$ . Au contraire il est facile de calculer  $c$  à partir de la valeur de l'angle de Bragg de la raie 004. Aussi est-il préférable d'utiliser cette raie. En pratique, il est commode de disposer d'une courbe qui donne directement la valeur de  $2\theta_{004}$  en fonction de  $r$  pour la longueur d'onde des rayons X habituellement utilisés; la figure 11 donne cette courbe pour la radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ).

$2\theta_{004}$  peut être mesuré avec une précision d'au moins  $\pm 0,02^\circ$  à la condition d'utiliser un étalon interne; NaCl ou silicium métallique pur. On voit alors sur la figure 11 que pour des échantil-

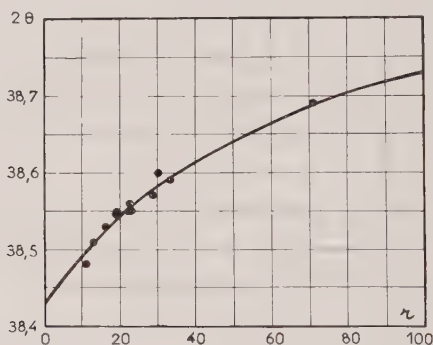


FIG. 11. — Variation de l'angle de Bragg  $2\theta$  (Rayonnement  $\text{CuK}\alpha_1$ ) de la réflexion (004) de la cordiérite en fonction de

$$r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Mg}} \times 100.$$

lons, pour lesquels  $r$  est inférieur à 50, on a une incertitude de  $\pm 0,02^\circ$  pour  $2\theta$ , ce qui correspond à une erreur possible dans la détermination de  $r$  ( $\pm 5$  unités). Pour les cordiérites plus riches en fer la précision est moins bonne ( $\pm 10$  unités) mais, fort heureusement, pour les cordiérites les plus courantes  $r$  est inférieur à 50.

En résumé, la mesure de l'angle de Bragg de la raie  $2\theta_{004}$  sur le diffractogramme d'un échantillon de cordiérite permet d'évaluer  $r$  avec une précision d'au moins  $\pm 10$  unités de  $r$ .

b) *A partir des données optiques.*

Pour tous les échantillons analysés, nous avons mesuré les indices  $n_x$ ,  $n_m$  et  $n_o$ , et nous avons cherché à établir une relation entre ces indices et  $r$ .



Comme plusieurs auteurs l'avaient déjà constaté (H. Shibata, 1936, Winchell, 1937, Folinsbee, 1941, Oppenheimer, 1914) il n'existe aucune relation nette de ce genre (fig. 12).

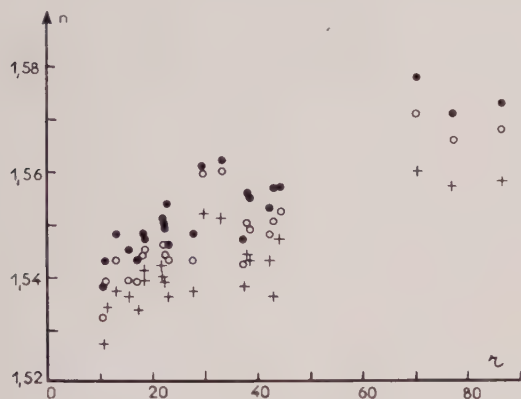


FIG. 12. — Indices principaux de la cordiérite naturelle en fonction de  $r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn} + \text{Mg}} \times 100$ , ronds pleins  $n_g$ , cercles  $n_m$ , croix  $n_p$ .

Ce résultat n'est pas étonnant ; nous avons vu en effet que la teneur en eau des cordiérites n'est pas négligeable, et qu'elle varie d'un échantillon à l'autre. En raison de la haute réfractivité spécifique de l'eau, cette circonstance suffirait, à elle seule, à expliquer qu'il n'existe aucune relation entre les indices et  $r$ . L'influence perturbatrice de l'eau peut être évitée par conversion des échantillons à la forme déshydratée.

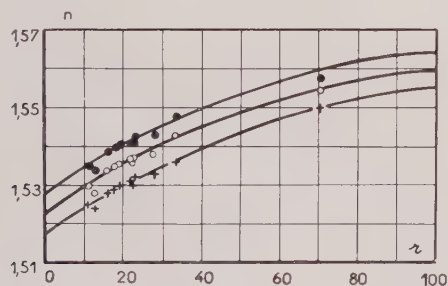


FIG. 13. — Indices principaux de la cordiérite déshydratée par chauffage en fonction de  $r = \frac{\text{Fe}^{+2} + \text{Mn}}{\text{Fe}^{+2} + \text{MC} + \text{Mg}} \times 100$ , ronds pleins  $n_g$ , cercles  $n_m$ , croix  $n_p$ .

La figure 13 montre la variation de  $n_p$ ,  $n_m$  et  $n_g$  pour les échantillons analysés (tableau 1) convertis à la forme déshydratée par un chauffage à 1 000°C pendant 1 heure. Les valeurs des

indices utilisés pour construire cette figure ont été déjà données dans le tableau 8. On voit qu'il existe alors une variation régulière de  $n_p$ ,  $n_m$  et  $n_g$  en fonction de  $r$ .

Cette figure peut être utilisée pour déterminer  $r$  à partir de la mesure des indices de réfraction.

Les indices principaux peuvent être mesurés avec une précision de  $\pm 0,003$  par la méthode de l'immersion, on peut alors en utilisant la figure 13 déterminer  $r$  à  $\pm 5$  unités.

En résumé nous disposons de deux méthodes pour l'estimation de  $r$ , l'une fondée sur la diffraction des rayons X, l'autre optique, et toutes deux de précision sensiblement comparable.

Ces méthodes s'appliquent au mieux, à des grains de cordiérite convenablement séparés de la roche mère.

Il est malheureusement impossible d'effectuer ces mesures sur lame mince.

Il faut aussi dans l'application de la méthode optique prendre garde à ce que le chauffage soit suffisant pour obtenir une conversion complète à la forme déshydratée.

#### c) Comparaison des résultats donnés par les méthodes précédentes.

Nous avons employé simultanément les deux méthodes précédentes à l'estimation de  $r$  pour quelques échantillons, non analysés, et pour lesquels nous disposions des données nécessaires (tableau 19).

TABLEAU 19. — Déterminations comparées de la composition chimique ( $r$ ) à partir des propriétés optiques et des données de rayons X.

No:	20004 (CuKa)	Indices de réfraction de la forme anhydre			$r_x$	$r_n$
		$n_p$	$n_m$	$n_g$		
14	38,46	1,532	1,527	1,532	5,5	6,5
15	38,58	1,533	1,536	1,538	28,5	21,5
17*	38,62	1,536	1,543	1,550	33,5	35,5
18	38,59	1,538	1,541	1,547	30,5	34,5

\* :  $r$  estimé à partir du dosage partiel de FeO (= 7,06 %) est 31.

$r_x$  :  $r$  déterminé à partir des données de la diffraction des rayons X.

$r_n$  :  $r$  déterminé à partir des indices de réfraction de l'échantillon déshydraté.

En utilisant les courbes des figures 11 et 13 nous avons pu calculer pour chacun d'eux deux valeurs de  $r$ . On voit sur le tableau 19 que les valeurs ainsi déterminées (colonnes 3 et 4) sont en bon accord avec la précision prévue.

## 2. Utilisation de la transformation « hydratée $\rightleftharpoons$ anhydre » à la recherche des conditions « pression et température » de formation des roches.

Si un minéral existe sous deux formes en équilibre univariant, ou d'une façon générale si un assemblage de minéraux forme un système univariant on peut diviser le champ « pression-température » en deux domaines, chacun d'eux étant caractérisé par l'existence d'une certaine forme ou d'un certain assemblage des phases qui y sont stables.

Inversement si nous trouvons dans une roche l'une de ces formes ou l'un de ces assemblages de phases, nous pourrions en conclure que la roche s'est formée dans un domaine déterminé de pression et de température. Bien entendu ceci suppose qu'aucune réaction n'est venue au cours du refroidissement de la roche perturber l'équilibre réalisé à haute température.

Puisque la cordiérite existe sous les formes hydratée, anhydre et intermédiaire, et que nous connaissons les domaines d'existence de ces formes (chapitre III, 3) nous pourrions utiliser ce minéral pour estimer les conditions de pression et de température auxquelles il s'est formé.

### A) Assemblages minéralogiques des roches à cordiérite.

Nous examinerons maintenant quels sont les assemblages minéralogiques caractéristiques des roches à cordiérites en utilisant les nombreuses descriptions données dans la littérature.

Nous avons réuni dans le tableau 20 les résul-

tats de cette étude. Dans ces roches, la forme sous laquelle se présente la cordiérite a été déterminée en général, en utilisant les données chimiques, les échantillons étant classés comme anhydres lorsque la teneur en eau est inférieure à 0,3 % et intermédiaires ou hydratés pour des teneurs plus élevées. Pour quelques échantillons en notre possession, mais trop peu abondants pour en faire l'analyse, le même classement a été fait sur la base du changement des propriétés optiques au chauffage.

Les assemblages minéralogiques observés peuvent être classés en cinq groupes principaux :

- Cordiérite hydratée-muscovite-biotite-grenat (almandin).
- Cordiérite hydratée-biotite-feldspath potassique-grenat.
- Cordiérite hydratée-biotite-feldspath potassique.
- Cordiérite hydratée-anthophyllite (parfois biotite).
- Cordiérite anhydre-augite-hypersthène.

On voit que la cordiérite hydratée se trouve dans les granites, dans les roches métamorphiques, dans les filons de quartz (pegmatite y comprise) et dans le porphyre; la cordiérite anhydre dans les andésites.

### B) Division du champ P-T à l'aide des courbes d'équilibre des formes hydratée-anhydre de la cordiérite et de quelques autres équilibres univariants.

Dans la figure 14 nous avons divisé le champ pression-température en deux domaines corres-

TABLEAU 20. — Assemblage minéralogique des roches à cordiérite.

No.	Q	Pl	K-f	Musc	Bi	Gren	Hy	Aug	Amph.	s.Al.	Sp	Roche	Forme	Déterminée par	Référence	
a.	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	andés	gneiss	hyd.	H <sub>2</sub> O (=1,58%)	Mathias (1952) No:35*
b.	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	pegmatite	hyd.	opt.	Takato, Nagano, Japon. No:18	
c.	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	cornéenne	hyd.	opt.	Sori, Ibaragi, Japon	
-----																
d.	-	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	diorite	hyd.	H <sub>2</sub> O (=1,74%)	Chacko (1916)	
e.	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	granulite	hyd.?	H <sub>2</sub> O (=0,82%)	Eskola (1952)	
f.	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H <sub>2</sub> O (=1,92%)	Nielsen (1943)	
g.	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H <sub>2</sub> O (=1,84%)	Krishnan (1924) No:31	
h.	-	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H <sub>2</sub> O (=1,36%)	Rao et Rao (1954) No:29	
i.	-	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	H <sub>2</sub> O (=1,73%)	Lacroix (1959) No:27	
j.	+	+	+	-	+	+	-	-	-	-	-	microgranite "granite porphyry"	hyd.	opt.	Saito, Wakayama (peninsule de Kii) Japon. No:16	
-----																
k.	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	filon de quartz	hyd.	H <sub>2</sub> O (=2,13%)	Hisachi, Ibaragi, Japon. No:7	
l.	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	cornéenne	hyd.	H <sub>2</sub> O (=2,73%)	Walker (1950)	
m.	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.?	H <sub>2</sub> O (=0,67%)	Folinabee (1941) No:34	
n.	-	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	gneiss	hyd.	opt.	Laragne Range, Wyoming, U.S.A. No:12	
o.	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	granite	hyd.	opt.	Nuizgont, Finistère, France.	
p.	+	+	+	-	+	-	-	-	-	-	-	granite	hyd.	opt.	Lapalisse, Ardèche, France.	
q.	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	anth	hyd.	H <sub>2</sub> O (=1,07%)	Eskola (1914) No:28	
r.	+	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	cornéenne	hyd.	opt.	Tanzawa, Kanagawa, Japon	
-----																
s.	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-	zénolithe dans andésite	anhyd.	H <sub>2</sub> O (=0,05%)	Anama, Nagano, Japon.	
t.	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	andésite	anhyd.	H <sub>2</sub> O (=0,11%)	Kasyo-te, Arasaki (1960) Kasyo-te, Formosa, No:5	

Q : quartz, Pl : plagioclase, k-f : feldspath potassique, Musc : muscovite, Bi : biotite, Gren : grenat (principalement almandin), Hy : hypersthène, Aug : augite, Amph. : amphibole, Hb : hornblende, anth : anthophyllite, s. Al : silicate d'aluminium, s : sillimanite, and : andalousite, Sp : spinelle. H<sub>2</sub>O : forme déterminée par la teneur en H<sub>2</sub>O, opt. : forme déterminée par l'étude optique,

\* : numéro correspondant aux numéros de nos échantillons des tableaux 1 et 2.

pendant l'un à l'existence des formes hydratée et intermédiaire, l'autre à l'existence de la forme anhydre de la cordiérite, à partir des données du chapitre III. Nous y avons adjoint d'autres divisions fondées sur l'étude des équilibres suivants.

1. Muscovite  $\rightleftharpoons$  Sanidine + Corindon +  $H_2O$  (Yoder et Eugster, 1955).
2. Almandin  $\rightleftharpoons$  Hercynite + Cordiérite ferreuse + Fayalite (Yoder, 1955)
3. Phlogopite  $\rightleftharpoons$  Forsterite + Leucite +  $KAlSiO_4 + H_2O$  (Yoder et Eugster, 1954)
4. Quartz  $\rightleftharpoons$  Tridymite.

Si nous trouvons dans la nature l'un des assemblages ou minéraux précédents, nous pourrions admettre que la roche qui le contient s'est formée dans le domaine pression-température qui lui correspond dans la figure 14.

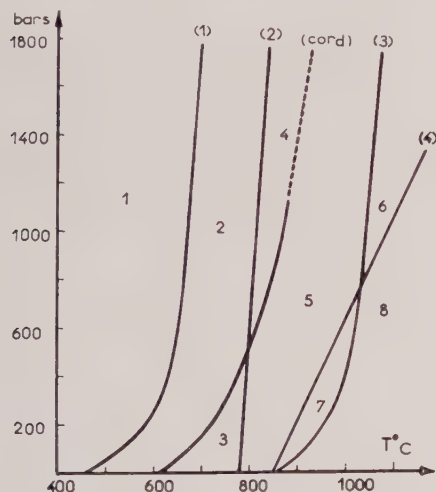


FIG. 14. — Division du champ pression température par les courbes d'équilibres suivantes :

- (1) muscovite  $\rightleftharpoons$  sanidine + corindon +  $H_2O$ ,
  - (2) almandine  $\rightleftharpoons$  spinelle + fayalite + cordiérite,
  - (3) phlogopite  $\rightleftharpoons$  forsterite + leucite +  $KAlSiO_4 + H_2O$ ,
  - (4) quartz  $\rightleftharpoons$  tridymite,
  - (cord) cordiérite hydraté  $\rightleftharpoons$  cordiérite anhydre +  $H_2O$ .
- Ces courbes divisent le champs en domaines numérotés comme il est indiqué dans le texte.

Dans la nature, il y a en général (surtout lorsque l'on examine les roches granitiques, les gneiss ou les schistes cristallins) un certain excès de silice qui se combine avec le corindon dans

la réaction 1 pour donner des silicates d'aluminium, avec la hercynite et l'olivine pour former de la cordiérite et du pyroxène dans la réaction 2.

Ainsi à la place des équilibres précédents on aura dans ces roches des équilibres du type

- 1' Muscovite +  $SiO_2 \rightleftharpoons$  Sanidine + Silimanite +  $H_2O$
- 2' Almandin +  $SiO_2 \rightleftharpoons$  Cordiérite + hypersthène
- 3' Phlogopite +  $SiO_2 \rightleftharpoons$  hypersthène + feldspath potassique (biotite).

A défaut de données expérimentales sur ces équilibres, nous admettrons comme les auteurs précédents que les domaines de stabilité de la muscovite, de l'almandin et de la phlogopite ne dépendent pas beaucoup de la présence d'un excès de silice et que les domaines de stabilité définis par équilibres 1-3 s'appliquent encore, aux équilibres 1'-3'.

Dans ces conditions, les assemblages minéralogiques caractérisant chaque division de la figure 14 seront les suivants.

1. Biotite-muscovite-cordiérite hydratée-almandin.
2. Biotite-feldspath potassique-cordiérite hydratée-almandin.
3. Biotite-feldspath potassique-cordiérite anhydre-almandin.
4. Biotite-feldspath potassique-cordiérite hydratée-(spinelle).
5. Biotite-feldspath potassique-cordiérite anhydre-(Spinelle).
6. Cordiérite anhydre-feldspath potassique-pyroxène-(spinelle).

Le spinelle a été marqué entre parenthèses parce qu'il ne peut exister qu'en l'absence de silice libre.

Dans ces assemblages, l'excès de silice (s'il existe) serait présent sous la forme de quartz. Si l'on utilise également dans cette classification l'équilibre 4, il faudrait ajouter les divisions dans le domaine des très hautes températures :

7. Biotite-feldspath potassique-cordiérite hydratée associée à la tridymite.
8. Feldspath potassique-pyroxène-cordiérite anhydre associée à la tridymite.

Mais, on doit noter qu'il faut prendre beaucoup de précautions dans l'application de l'équilibre Quartz  $\rightleftharpoons$  Tridymite, parce que la tridymite peut subsister à l'état métastable dans le domaine de stabilité du quartz.



Il est remarquable que les assemblages trouvés dans la nature et donnés au paragraphe précédent correspondent à l'un de ces huit assemblages sauf pour l'assemblage D (cordiérite hydratée-anthophyllite) (nous ne connaissons pas encore les domaines de stabilité de l'anthophyllite).

Nous pouvons résumer ainsi la correspondance des assemblages trouvés dans la nature et ceux que nous venons de décrire :

Assemblage trouvé dans la nature	Assemblage obtenu par l'expérience	Nature de l'assemblage
A	1'.....	Cordiérite hydratée-muscovite-biotite-grenat (almandin)
B	2'.....	Cordiérite hydratée-feldspath potassique biotite-grenat (almandin).
C	4'.....	Cordiérite hydratée-biotite-feldspath potassique
E	6'.....	Cordiérite anhydre-pyroxènes.

L'assemblage A correspond à des températures relativement basses et des pressions élevées ; B à des températures plus élevées sous les mêmes pressions ; C à des températures très élevées et sous des pressions très fortes. Enfin aux températures très élevées (plus hautes que 800° C environ) et sous une pression assez faible, on observera l'association de la cordiérite anhydre et des pyroxènes.

Pour deux roches du tableau 20 (*e* et *m*) les teneurs en eau de la cordiérite sont très faibles (0,67 et 0,82 %). On peut penser que ces cordiérites sont sous la forme intermédiaire ou très près de la forme anhydre ; ces roches ont été probablement formées dans des conditions de pression et température correspondant au voisinage immédiat de la courbe d'équilibre cordiérite anhydre  $\rightleftharpoons$  cordiérite intermédiaire, donc dans les domaines 3' ou 5'.

On a montré récemment (Winkler, 1957 et 1958 ; J. Wyart et G. Sabatier, 1959) qu'un liquide granitique pouvait prendre naissance à partir de sédiments argileux à 750-800° C sous des pressions d'eau de 1 500 bars au moins. Ces conditions de pression et de température correspondent au domaine de stabilité de la cordiérite hydratée ; il est donc normal de trouver la cordiérite sous cette forme dans les granites. Mais ce liquide pouvant s'être formé aussi à plus haute température, il ne serait pas impossible

de trouver la cordiérite anhydre dans certaines roches granitiques.

Toute cette discussion suppose, bien entendu, que la pression totale supportée par la roche était égale à la pression d'eau au moment de la formation. Si cette condition n'est pas réalisée, quelques précautions doivent être prises dans l'utilisation de ces résultats. En effet les équilibres où l'eau intervient comme constituant chimique dépendent principalement de la pression d'eau (par exemple l'équilibre cordiérite anhydre  $\rightleftharpoons$  cordiérite hydratée) ; les autres équilibres où l'eau n'intervient pas comme constituant chimique, dépendent eux, de la pression totale (par exemple l'équilibre almandin  $\rightleftharpoons$  hercynite + cordiérite ferreuse + fayalite).

## CONCLUSION

Les études minéralogiques classiques ont montré que les cordiérites naturelles contiennent une certaine quantité d'eau. Cette eau qui a été autrefois considérée comme non essentielle, joue pourtant un rôle important dans la structure et le polymorphisme de ce minéral.

Dans les anneaux  $(\text{Si Al})_6\text{O}_{18}$  qui forment la charpente du minéral, une petite partie des atomes de Si est manquante, et remplacée par des atomes d'hydrogène. Il existe ainsi de l'eau dans la cordiérite sous forme d'oxyhydriles groupés en assemblages tétraédriques  $(\text{OH})_4$ .

Une autre partie de l'eau se trouve sous forme moléculaire dans les canaux de la structure et sans forte liaison avec elle. On distingue ces deux sortes d'eau au cours de la déshydratation. L'eau « tétraédrique » s'échappe à chaud et dans un domaine de température étroit (500°-700° C) ; l'eau à état moléculaire part lentement dès la température ambiante.

La transformation BT-HT de la cordiérite correspond à sa déshydratation, accompagnée de l'oxydation d'une partie du fer ferreux.

La transformation de la forme hydratée en la forme anhydre est réversible et ce système forme un équilibre pseudo-univariant. Cette étude a montré également qu'il existe une forme de cordiérite dont l'état d'hydratation est intermédiaire entre les formes hydratée et anhydre.

Ces résultats nous ont permis de donner deux méthodes, l'une fondée sur la mesure des propriétés optiques et l'autre sur la diffraction des rayons X, pour estimer la composition chimique du minéral.

Enfin l'utilité de l'équilibre pseudo-univariant

Cordiérite hydratée  $\rightleftharpoons$  Cordiérite anhydre + H<sub>2</sub>O dans l'évaluation des températures et des pressions géologiques a été discutée; on l'a utilisé pour préciser les conditions de formation de certaines roches.

Dans la minéralogie de la cordiérite, il reste une question importante à résoudre que nous n'avons malheureusement pu aborder. L'indice

de distorsion  $\Delta$  varie-t-il d'une façon continue en fonction des conditions de pression et de température de formation? Faut-il admettre, au contraire, avec Miyashiro qu'il n'existe que deux types de cordiérite stables dont l'indice de distorsion est élevé ( $\Delta = 0,29^\circ - 0,31^\circ$  pour Cuk $\alpha_1$ ) ou nul, les autres échantillons devant être considérés comme métastables?

## BIBLIOGRAPHIE

- ARAMAKI, S. (1960). — Publication en cours.
- BRAMMEL RAO (1936). — *Mineral. Mag.*, G. B., 24, 257.
- BRAGG, W. L. et WEST, J. (1926). — *Proc. r. Soc.*, Ser. A, 111, 691.
- BRAGG, W. L. (1930). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 74, 237.
- BRAGG, L. (1949). — *The Crystalline State*, 1, Bell and Sons, London.
- BYSTRÖM, A. (1942). — *Ark. Kemi. Min. Geol.*, Suède, 15 B, n° 12.
- CHACKO, I. C. (1916). — *Geol. Mag.*, G. B., 53, 462.
- DITTLER, E. et KOHLER, A. (1938). — *Zbl. Min. Abt.*, A, pour 1938, 149.
- DOELTER, C. (1917). — *Handbuch der Mineralchemie*. Von Theodor Steinkopff, Dresden et Leipzig.
- DONNAY, G. et DONNAY, J. D. H. (1952). — *Amer. J. Sci.*, Bowen vol., 115.
- DUPARC, L., WUNDER, M. et SABOT, R. (1911). — *Neues Jb. (referate)*, 2, 364.
- ESKOLA, P. (1914). — *Comm. géol. Finlande*, Bull. 40.
- ESKOLA, P. (1952). — *Amer. J. Sci.*, Bowen, Vol. 133.
- FARRINGTON, O. C. (1892). — *Amer. J. Sci.*, 3 ser. 43, 13.
- FERMOR, L. L. (1924). — *Quart. J. geol. Soc.*, G. B., 80, 70.
- FLINT, E. P., MC MURDIE, H. F. et WELLS, L. S. (1941). — *J. Res. nation.*, Bureau Standard U. S. A., 26, 13.
- FOLINSBEE, R. E. (1941). — *Amer. Mineral.*, 26, 50.
- FOLINSBEE, R. E. (1941). — *Amer. Mineral.*, 26, 485.
- GAUTIER et KLAUSMANN (1912). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 154, 1469, 1670 et 1753.
- GINZBURG, A. I. (1955). — *Trudy Mineral. Muz.*, S. S. S. R., 7, 56.
- GOSSNER, B. (1926). — *Centralb. Min.*, Abt. A, 307.
- GOSSNER, B. (1928). — *Ber. Deutsche Gesellschaft.*, 61 B, 1634.
- GOSSNER, B. et MUSSGUG, F. (1928). — *Neues Jb.*, Abt. A, 58, 213.
- GOSSNER, B. et ILG, E. (1932). — *Centralb. Min.*, Abt. A, 1932, 1.
- GOSSNER, B. et REINDI, E. (1932). — *Centralb. Min.*, Abt. A, 1932, 330.
- HEINRICH, E. Wm. (1950). — *Amer. Mineral.*, 30, 173.
- HIETANEN, A. (1943). — *Ann. Acad. Sci. fenn.*, Sér. A, II, n° 106.
- ICHIMURA, T. (1936). — *Bull. Soc. volcanol. Jap.*, 3, 1.
- IYAMA, T. (1955). — *Proc. Jap. Acad.*, 31, 166.
- IYAMA, T. (1956). — *Min. J.*, 1, 372.
- IYAMA, T. (1958). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 246, 795.
- LYER, A. N. (1929). — *Mineral. Mag.*, G. B., 22, 121.
- JAFFE, H. W. (1956). — *Amer. Mineral.*, 41, 757.
- KARKHANAVARA, M. D. et HUMMEL, F. A. (1953). — *J. amer. Ceram. Soc.*, 36, 389.
- KENNEDY, D. C. (1950). — *Amer. J. Sci.*, 248, 540.
- KRISHNAN, M. S. (1924). — *Mineral. Mag.*, G. B., 20, 248.
- LACROIX, A. (1939). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 62, 289.
- MEHADEVAN, C. et SASTRY, G. (1948). — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 27, 361.
- MATHIAS, M. (1952). — *Miner. Mag.*, G. B., 29, 936.
- MAUGUIN, Ch. (1928). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 51, 285.
- MEHNERT, K. R., REIN, G. et WEINNEANAUX (1948). — *Neues Jb.*, A, 117.
- MIYASHIRO, A. et IYAMA, T. (1954). — *Proc. Jap. Acad.*, 30, 746.
- MIYASHIRO, A., IYAMA, T., YAMASAKI, M. et MIYASHIRO, T. (1955). — *Amer. J. Sci.*, 253, 185.
- MIYASHIRO, A. (1956). — *Amer. J. Sci.*, 255, 43.
- MOROZEWICZ, J. (1899). — *Miner. petrogr. Mitt.*, Östeir., 18, 1.
- NEWHOUSE, W. H. et HANGER, A. F. (1949). — *Wyoming Geol. Survey*, Bull. 41.
- OPPENHEIMER, L. (1914). — *Neues Jb. Bbl.*, 175.
- PEHRMAN, G. (1932). — *Acta Acad. aboensis.*, Math. Phys., 6, 12.
- PHEMISTER, J. (1942). — *Trans. geol. Soc.*, Glasgow, 20, 238.
- PRIDER, R. T. (1940). — *Geol. Mag.*, G. B., 77, 364.
- RANKIN, G. A. et MERWIN, H. E. (1918). — *Amer. J. Sci.*, sér. 4, 45, 301.
- RAO, S. et RAO, R. (1954). — *Sci. and Cult.*, India, 19, 616.
- RADHAKRISHNA, B. (1954). — *Bull. Mysore Geol. Dept.*, 21, 25.
- RIGBY et GREEN (1942). — *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 41, 123.
- RUTHERFOLD, R. L. (1933). — *Amer. Mineral.*, 18, 216.
- RATHERDOLD, R. L. (1936). — *Amer. Mineral.*, 21, 386.
- SCHAIRER, J. F. et YAGI, K. (1952). — *Amer. J. Sci.*, Bowen Vol., 471.

- SHAND, S. J. (1943). — *Amer. Mineral.*, 28, 391.
- SHARMA, N. L., MIRSA, R. C. et BHATONAGER (1950). — *Quart. J. geol. Ming. metallurg. Soc. India*, 22, 7.
- SHIBATA, H. (1936). — *Jap. J. Geol. Geogr.*, 13, 205.
- SHIBATA, H. (1939). — *J. Geol. Soc. Jap.*, 46, 69.
- SINGER, F. (1946). — *Trans. Canada Ceram. Soc.*, 15, 60.
- SMAKE, E. J. (1949). — *Ceram. Age*, U. S. A., 45, 148.
- STEWART, F. H. (1942). — *Miner. Mag.*, G. B., 26, 260.
- SUGIURA, K. (1951). — *Ceram. Ass. Jap. J.*, 59, 323.
- SUGIURA, K. et KURODA, T. (1955). — *J. Ceram. Ass. Jap. J.*, 63, 579.
- TAKANE, K. et TAKEUCHI, T. (1936). — *J. Jap. Ass. Min. Petr. Econ. Geol.*, 16, 101.
- THIELE, E. (1940). — *Chem. d. Erde, Dtsch.*, 13, 64.
- TILLEY, C. E. (1940). — *Austr. Antarctic Expéd.*, 1911, Sci. Rep., A, 4, 335.
- TOMLINSON, W. H. (1942). — *Amer. Mineral.*, 27, 646.
- VENKATISH, V. (1952). — *Curr. Sci.*, India, 21, 183.
- VENKATISH, V. (1954). — *Amer. Mineral.*, 39, 636.
- WALKER, T. L. (1930). — *Univ. Toronto Studies Geol. ser.*, 1930, 9.
- WYART, J. (1933). — *Recherches sur les zéolites*, Thèse, Paris.
- WYART, J. et SABATIER, G. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 399.
- WINCHELL, A. N. (1937). — *Amer. Mineral.*, 22, 1175.
- YODER, S. H. (1952). — *Amer. J. Sci.*, Bowen Vol., 569.
- YODER, H. S. et EUGSTER, H. P. (1953). — *Geol. Soc. Amer.*, Bull. 64, 1496.
- YODER, H. S. et EUGSTER, H. P. (1954). — *Geochim. Cosmochim. Acta*, G. B., 6, 157.
- YODEN, W. J. (1957). — *Statistical methods for chemist*, John Wiley, New York.



## Quelques difficultés de la théorie dynamique des électrons. Un formalisme qui tente de les éviter <sup>(1)</sup>

PAR M. TOURNARIE,  
Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

**Sommaire.**— Parmi les difficultés de la théorie dynamique des électrons se trouvent l'écriture des conditions aux limites et le choix des approximations à faire pour obtenir à la fois un formalisme manipulable et une solution suffisamment proche de la réalité. Dans le cas de la transmission à travers une lamelle cristalline, on atténue les difficultés en utilisant une représentation matricielle dans un espace mixte, direct dans la direction de propagation, réciproque dans les deux autres. On peut ainsi obtenir quelques solutions rigoureuses et les comparer avec celles que donnent d'autres théories dans le même cas.

### Introduction.

Les travaux relatifs à la théorie dynamique de la diffraction des électrons sont nombreux. Cependant, il semble qu'actuellement aucune solution rigoureuse et complète n'ait été proposée. La nature du problème fait que les solutions simples ne peuvent être obtenues qu'au prix d'approximations très importantes et que les solutions rigoureuses entraînent de grandes complications d'écriture. Cette complication d'écriture rend par ailleurs difficile la comparaison des diverses théories entre elles et leur mise en application.

Nous proposons dans ce qui suit, un nouveau type d'approche qui nous semble plus rigoureux et nous le comparons, dans un cas précis, avec quelques-unes des théories proposées jusqu'ici.

### Méthodes d'approche.

Devant le problème de la diffraction des électrons, plusieurs attitudes sont possibles. Les principales sont les suivantes :

On peut partir de la solution dans tout l'espace en théorie cinématique des électrons et par approximations successives s'approcher de la

description exacte de l'état dynamique. Ceci peut se faire en utilisant le développement de Born. Dans ce type entre le traitement de Fujiwara (1959).

On peut, au contraire, partir de l'équation fondamentale de propagation [Bethe (1928)] et résoudre en supposant que le champ d'onde est triplement périodique dans le cristal, pour le cas de deux faisceaux transmis intenses comme l'ont fait Blackman (1939), MacGillavry (1940), de quatre faisceaux [Heidenreich (1950)] ou d'un nombre quelconque de faisceaux [Fujimoto (1959)], [Niehrs et Wagner (1955)]. La validité de l'hypothèse de la triple périodicité reste toutefois à démontrer.

On peut aussi considérer le problème comme relevant de l'optique et utiliser une décomposition en ondelettes analogue à celle de Huyghens. Ce procédé de résolution, apparenté à celui qui utilise les fonctions de Green a été employé par Cowley et Moodie (1959).

Une telle diversité, non seulement dans les notations, mais aussi dans les approximations simplificatrices explicites ou implicites, et dans le développement des calculs, rend peu aisée une comparaison des théories. Aussi ai-je repris le problème au niveau fondamental de l'équation de Schrödinger, en cherchant une méthode de résolution d'écriture simple, et en n'introduisant d'approximations que dans un stade avancé du calcul.

(1) Exposé présenté à la réunion annuelle de l'Association Française de Cristallographie, à Strasbourg, le 4 juin 1960.

### Particularités de la diffraction électronique.

Les deux particularités qui semblent les plus importantes en diffraction électronique sont la petitesse des longueurs d'ondes et l'interaction forte avec le potentiel interne.

*Petitesse des longueurs d'ondes.* — Dans les conditions de la technique actuelle, les longueurs d'ondes sont de l'ordre de  $1/100^{\text{e}}$  de la maille cristalline (0,04 Å contre 4 Å). Il en résulte que la diffusion des électrons par les atomes est très faible en arrière, car les facteurs atomiques de diffusion décroissent très vite avec l'angle de diffusion. Les faisceaux diffractés d'intensité notable ont un très petit angle de Bragg.

Comme les angles de Bragg sont petits, il y a peu de différence entre le sinus et l'angle. Autrement dit, la sphère d'Ewald a un grand rayon de courbure. On peut, grossièrement, l'assimiler à un plan. La diffraction électronique donne donc une *section* presque plane de l'espace réciproque, c'est-à-dire ne nous donne d'information que sur la *projection* de la densité électronique selon des directions très voisines de celles du faisceau incident.

*Interaction forte avec le potentiel interne.* — Le potentiel interne des solides a une action très intense sur les électrons. Pour préciser, remarquons que, si d'autres phénomènes n'intervenaient, le faisceau direct s'atténuerait d'un facteur  $e$  par extinction primaire en une centaine d'ångströms, soit 25 mailles. Or pour des épaisseurs aussi faibles, le facteur de forme d'un cristal donne une extension non négligeable aux nœuds de l'espace réciproque, de sorte qu'il n'est pas rare que les phénomènes dynamiques se manifestent dans des conditions expérimentales telles qu'un grand nombre de nœuds de l'espace réciproque touchent la sphère d'Ewald. Les cas à un grand nombre de faisceaux sont donc possibles.

Enfin, même lorsqu'il n'y a que deux faisceaux intenses, les intensités relèvent du cadre de la théorie dynamique.

### Conditions expérimentales.

Il est important de se rendre compte que la plupart des formalismes dynamiques se rapportent à des diagrammes calculés pour un faisceau incident formé d'une seule fonction d'ondes appartenant à un système complet de fonctions d'ondes orthogonales. (Par exemple : un système d'ondes planes indéfinies monochromatiques.) On

ne pourra en général comparer la théorie avec les résultats expérimentaux que si l'on a pris soin de se mettre dans des conditions expérimentales très proches du cas théorique idéal. Le plus souvent, les divergences et les collimations interdiront d'assimiler le faisceau incident à une de ces fonctions d'onde seule. Pour calculer l'intensité à observer dans un faisceau diffracté repéré par l'indice  $h$ , il faudra distinguer dans le faisceau incident la « divergence ondulatoire » de la « divergence corpusculaire ».

La *divergence ondulatoire* est celle du champ d'onde associé à un *seul* électron incident repéré par l'indice  $\beta$ . Elle est décrite par la distribution  $a_{\beta}(\alpha)$  du paramètre  $\alpha$  repérant chaque fonction dans le système (par exemple direction des vecteurs d'ondes du paquet d'ondes incident) pour un électron suivant un trajet de type  $\beta$ . Les amplitudes calculées  $\varphi_h(\alpha)$  seront pondérées par cette distribution et intégrées :

$$A_h = \int \varphi_h(\alpha) a_{\beta}(\alpha) dv(\alpha) \quad (1)$$

La divergence ondulatoire  $a_{\beta}(\alpha)$  permet de tenir compte des effets de focalisation du condenseur et de limitation du diaphragme condenseur. Sa connaissance détermine les trajets possibles pour un électron  $\beta$  donné.

La *divergence corpusculaire*  $b(\beta)$  résulte de la distribution des trajets possibles correspondant aux différents « champs d'ondes »  $\beta$ . Elle tient compte de la forme et de l'intensité locale de la source d'électrons, du caractère polycristallin de l'échantillon (dans une certaine mesure), etc... Comme les électrons sont indépendants, elle pondère les intensités.

L'intensité totale d'un faisceau diffracté  $h$  est alors :

$$I_h = \int A_h A_h^*(\beta) b(\beta) dv(\beta) \quad (2)$$

Toute comparaison entre une théorie et une expérience doit être faite en tenant compte de ces facteurs. Il est préalablement nécessaire de calculer  $\varphi_h(\alpha)$ . C'est ce problème que j'exposerai ici par l'emploi de la décomposition des champs en ondes planes.

### Approche de Cowley-Moodie.

Une intéressante approche a été réalisée par Cowley et Moodie (1959). Ces auteurs ne s'intéressent qu'à la diffraction dans le cas de faisceaux transmis peu inclinés par rapport à la normale à la face d'entrée. Ceci leur permet de négliger le changement des composantes  $K_h$  dans la direc-

tion normale à la face d'entrée (direction de l'axe des  $x$ ) des vecteurs d'ondes pilotant les faisceaux d'indice  $h$  ( $h = 0, k, l$ ) et de les assimiler en première approximation au vecteur d'onde  $k$  du faisceau incident dans le vide. C'est pourquoi nous considérons ce type d'approche comme une approximation plane, car il néglige le déphasage dû à l'inclinaison des faisceaux.

Cowley et Moodie considèrent ensuite l'action sur l'onde en  $x$  d'une couche plane d'épaisseur  $dx$  prise dans le cristal. On peut montrer que leur mode de calcul revient à écrire que le vecteur d'onde dans le cristal est :

$$k(x, y, z) = \sqrt{k^2 - \frac{8\pi^2 m}{h^2} V(x, y, z)} \\ \approx k - \frac{1}{2k} \frac{8\pi^2 m}{h^2} V(x, y, z) \quad (3)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $m$  la masse relativiste de l'électron et  $V(x, y, z)$  le potentiel dans le cristal.

C'est le même procédé que celui utilisé dans l'approximation BKRW. On sait que la solution est, à la profondeur  $x$  :

$$\Psi(x, y, z) = e^{i \int_0^x k(x, y, z) dx} \Psi(0, y, z) \quad (4)$$

c'est-à-dire, pour une onde incidente d'amplitude  $\psi_0$  normale à la face d'entrée :

$$\Psi(x, y, z) = e^{ikx - \frac{i}{2k} \int_0^x \frac{8\pi^2 m}{h^2} V(x, y, z) dx} \psi_0 \quad (5)$$

*Conditions de validité.* — D'une part le déphasage par inclinaison doit être négligeable. D'autre part le développement (3) du vecteur d'onde local doit pouvoir être limité au terme linéaire en  $V(x, y, z)$ . Enfin l'approximation BKRW est valable si  $\frac{\partial}{\partial x} V(x, y, z)$  est aussi négligeable, c'est-à-dire si le diagramme ne présente pas de taches autres que les  $okl$ .

*Conséquences de l'approche de Cowley-Moodie.* — Le terme  $\exp(ikx)$  dans (5) traduit le déphasage dû au chemin optique. Le terme essentiel est donc :

$$e^{-\frac{i}{2k} \frac{8\pi^2 m}{h^2} \int_0^x V(x, y, z) dx}$$

Il est caractérisé par deux propriétés : 1° Il ne décrit que des réflexions du type  $okl$  puisque le potentiel est intégré dans la direction  $x$ . 2° Il explique l'apparition des taches éteintes *accidentellement* en régime cinématique.

Par contre, cette approximation ne peut pas expliquer comment les effets dynamiques allument des taches cinématiquement interdites par le groupe ponctuel dans le plan de la projection de la structure observée. En effet, le terme essentiel de (5) possède, dans le plan  $yz$ , une symétrie de groupe égale ou supérieure à la symétrie de groupe de :

$$\int_0^x V(x, y, z) dx \quad \text{dans le plan } yz.$$

Nous verrons que lorsqu'on tient compte de l'inclinaison des faisceaux, c'est-à-dire de la géométrie dans l'espace direct, alors les taches systématiquement interdites peuvent s'allumer et le diagramme de diffraction se présente pour la localisation des taches comme un réseau de Bravais.

### Notion de solution transitoire.

Les procédés qui conduisent à l'écriture la plus simple des problèmes portant sur des fonctions périodiques consistent à effectuer une transformation de Fourier avec un choix convenable de variables. En diffraction électronique, on a d'une part une onde susceptible d'occuper tout l'espace et d'autre part un potentiel localisé.

On peut effectuer la transformation en série de Fourier uniquement dans le volume où le potentiel est périodique. Dans ce cas, il faut pouvoir expliciter sans erreur les conditions aux limites, ce qui est très compliqué lorsqu'on considère un grand nombre de faisceaux et nous verrons à titre d'exemple l'effet important d'une petite erreur sur les conditions aux limites.

On peut aussi effectuer la transformation de Fourier dans tout l'espace. Mais alors, comme le potentiel est limité dans l'espace, il est représenté par une *intégrale* de Fourier et l'équation fondamentale de propagation devient une équation intégrale à noyau.

Comment concilier les avantages des deux procédés ? Ceci semble possible si le rôle des limites du cristal n'a que peu d'influence sur la propagation des électrons. C'est le cas pour les limites latérales du cristal qui déterminent la



section des faisceaux diffractés. C'est dans ces directions ( $y$  et  $z$ ) que la transformation de Fourier est « rentable ».

*Région de validité.* — La figure 1 montre, dans un cas particulier, la région du cristal dans laquelle l'assimilation à une lamelle infinie est valable. Les régions de non-validité se construisent en traçant, à partir des limites latérales, un angle solide égal au plus petit angle contenant tous les

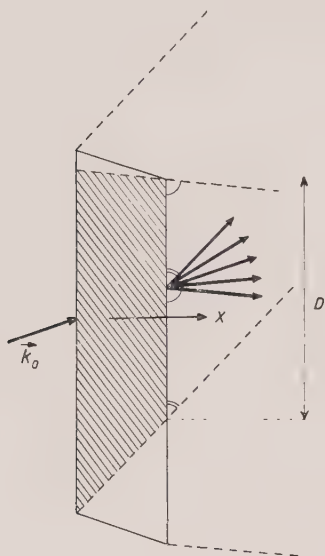


FIG. 1. — Construction de la région de validité lorsqu'on assimile le cristal limité à une lamelle cristalline illimitée. On a supposé pour simplifier la construction que  $\lambda/D$  est négligeable. La direction  $x$  est celle de la normale aux faces d'entrée et de sortie de la lamelle. Partie hachurée : région de validité.

vecteurs pilotant les faisceaux diffractés, augmenté de l'effet des franges. L'angle de l'effet de frange est égal en radians au rapport, souvent négligeable, entre la longueur d'onde et les dimensions transversales du cristal.

Dans une certaine région de l'espace, on peut donc se ramener au cas d'un cristal infini dans deux directions ( $y$  et  $z$ ). Dans ces deux directions l'onde est solution « permanente » de l'équation de propagation.

Dans la troisième direction ( $x$ ) l'onde est trop éloignée de la solution périodique pour que l'assimilation de l'intégrale de Fourier à une série soit valable. L'onde, bien que stationnaire dans le temps est évolutive dans la direction  $x$  : elle décrit une solution « spatialement transitoire » de la propagation dans le cristal.

### Onde plane incidente sur une lamelle cristalline.

Pour décrire rigoureusement la propagation des ondes diffractés dans un cristal, nous partons de l'équation de Schrödinger :

$$[k^2 + \nabla \cdot \nabla] \Psi(x, y, z) = \frac{8\pi^2 m}{h^2} V(x, y, z) \Psi(x, y, z) \quad (6)$$

Pour une lamelle cristalline infinie dans les directions  $y$  et  $z$  et d'épaisseur limitée  $l$  dans la direction  $x$ , on sait que le champ d'onde est développable dans un plan  $yz$  de cote  $x$  quelconque en une série de Fourier dont les coefficients  $\varphi_h(x)$  sont solution de l'équation transformée :

$$\left[ K_h^2 + \frac{d^2}{dx^2} \right] \varphi_h(x) = \sum_{h'} v_{h-h'}(x) \varphi_{h'}(x) \quad (7)$$

où  $v_h(x)$  est  $8\pi^2 m/h^2$  fois le coefficient d'indice  $h$  du développement, en série de Fourier plane, du potentiel dans le plan  $yz$  de cote  $x$ , et où  $K_h$  est la projection sur la normale à la face d'entrée du vecteur  $\vec{k}_h$  pilotant le faisceau  $h$  une fois sorti dans le vide (fig. 2).

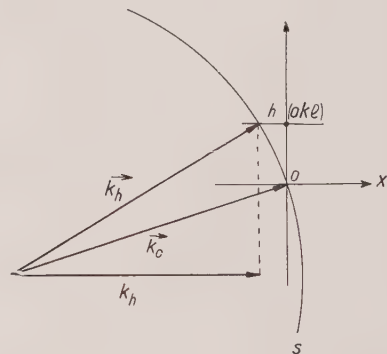


FIG. 2. — Construction de  $K_h$  à partir de la sphère d'Ewald.  $h$  désigne l'ensemble des trois indices cristallographiques  $ohl$ . Le rayon de la sphère d'Ewald est  $k$ . La distance  $Oh$  vaut  $2\pi$  fois l'inverse de la distance réticulaire associée à  $ohl$ . La direction  $OX$  est parallèle à la normale à la face d'entrée.  $S$  : sphère d'Ewald.

### Formalisme matriciel.

En représentant l'ensemble de  $\varphi_h(x)$  par le vecteur  $|\varphi\rangle$  et en définissant des matrices  $\mathbf{V}$  et  $\mathbf{K}$  dont les éléments sont tels que :

$$[\mathbf{V}]_{hh'} = v_{h-h'} \quad (8)$$

et

$$[\mathbf{K}]_{hh'} = \delta_{hh'} \mathbf{K}_h \quad (9)$$

(7) se ramène à deux systèmes d'équations homogènes du 1<sup>er</sup> ordre :

$$\frac{d}{dx} |\varphi\rangle = |\varphi'\rangle \quad \text{définition de } |\varphi'\rangle \quad (10)$$

et

$$\frac{d}{dx} |\varphi'\rangle = -\mathbf{E}(x) |\varphi\rangle \quad (11)$$

$$\text{où } \mathbf{E}(x) = \mathbf{K}^2 - \mathbf{V}(x). \quad (12)$$

Il existe une solution générale à ce système [Tournarie (1960)].

Pour le présent exposé, je me bornerai à étudier le cas particulier où  $\mathbf{E}(x)$  est indépendante de  $x$ . On a vu que ce cas correspondait à un diagramme de diffraction ne présentant que des taches appartenant à un réseau plan de Bravais, c'est-à-dire toutes indexables en  $okl$ .

Compte tenu du fait qu'on peut définir sans ambiguïté les matrices :

$$\mathbf{C} = \cos x \sqrt{\mathbf{E}} \quad \text{et} \quad \mathbf{S} = \frac{\sin x \sqrt{\mathbf{E}}}{\sqrt{\mathbf{E}}} \quad (13) \quad (14)$$

la solution du système (10) et (11) peut s'écrire :

$$|\varphi\rangle = \mathbf{C} |\varphi_0\rangle + \mathbf{S} |\varphi'_0\rangle \quad (15)$$

$$|\varphi'\rangle = -\mathbf{ES} |\varphi_0\rangle + \mathbf{C} |\varphi'_0\rangle \quad (16)$$

où l'indice  $o$  désigne l'état sur la face d'entrée du cristal.

### Conditions aux limites.

La solution exacte dépend linéairement de deux ensembles de conditions aux limites qui la déterminent parfaitement.

Les formules (15) et (16) précédentes décrivent indistinctement des faisceaux se propageant dans les deux sens. On peut donc distinguer deux champs d'ondes en avant du cristal (en  $x < 0$ ),  $|a\rangle$  incident et  $|b\rangle$  réfléchi, deux champs dans le cristal ( $0 < x < l$ ), deux champs après le cristal (en  $x > l$ ) :  $|e\rangle$  transmis et  $|f\rangle$  entrant par la face de sortie.

Dans le vide, les faisceaux n'interagissent pas et la relation avec leur dérivée est très simplement définie :

$$|a'\rangle = i\mathbf{K} |a\rangle \quad (17)$$

$$|b'\rangle = -i\mathbf{K} |b\rangle \quad (18)$$

$$|e'\rangle = i\mathbf{K} |e\rangle \quad (19)$$

$$|f'\rangle = -i\mathbf{K} |f\rangle \quad (20)$$

lorsque la face de sortie est parallèle à la face d'entrée.

Dans (15) et (16), on utilise comme systèmes de conditions aux limites, la connaissance du champ  $|\varphi_0\rangle$  et de sa dérivée  $|\varphi'_0\rangle$  sur la face d'entrée. Un autre mode d'expression consiste à utiliser :

la connaissance de  $|a'\rangle$  (faisceau incident) et la nullité de  $|f\rangle$

qui décrivent la totalité des « champs entrants ».

Les champs d'ondes dans le vide sont reliés au champ d'ondes dans le cristal par les relations de continuité du champ et de son gradient sur la face d'entrée et sur la face de sortie, ce qui donne 4 systèmes d'équations matricielles où les 4 inconnues sont  $|b_0\rangle$ ,  $|\varphi_0\rangle$ ,  $|\varphi'_0\rangle$  et  $|e_1\rangle$ .

### Solution.

En utilisant les équations (15) et (16) de propagation dans le cristal et les conditions de continuité à l'entrée et à la sortie, on peut exprimer les champs sortants sous la forme :

$$|e_1\rangle = 2[\mathbf{A} + \mathbf{B}]^{-1} \mathbf{K} |a_0\rangle \quad (21)$$

$$|b_0\rangle = [\mathbf{A} + \mathbf{B}]^{-1} [\mathbf{A} - \mathbf{B}] |a_0\rangle \quad (22)$$

$$\text{où } \mathbf{A} = \mathbf{C}(l) \mathbf{K} - i\mathbf{KS}(l) \mathbf{K} \quad (23)$$

$$\text{et } \mathbf{B} = \mathbf{KC}(l) - i\mathbf{ES}(l) \quad (24)$$

Pour un faisceau de direction voisine de celle de la normale à la face d'entrée, les matrices  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{B}$  sont presque égales. On voit donc que le champ réfléchi, qui est proportionnel à leur différence relative, est très faible. Il résulte de la réflexion du champ incident sur la face d'entrée et de la réflexion sur la face de sortie du champ diffracté dans le cristal.

On remarque que ce champ réfléchi est formé de plusieurs faisceaux même lorsque le champ incident n'est formé que d'un seul faisceau.

Bien que très faible

$$\langle b_0 | b_0 \rangle \cong 10^{-8} \langle a_0 | a_0 \rangle$$

le champ  $|b\rangle$  réfléchi ne peut être supposé rigoureusement nul. En effet, si l'on posait  $|b\rangle = 0$ , le champ et son gradient dans tout

l'espace ne pourraient à la fois être continus et obéir à l'équation de propagation que si  $|f\rangle$  était différent de zéro. La solution contiendrait alors des faisceaux entrant par la face de sortie et progressivement absorbés dans le sens des  $x$  décroissants, jusqu'à ce qu'à leur arrivée sur la face d'entrée, ils annulent par interférence le champ réfléchi sur la face d'entrée.

En milieu absorbant, l'hypothèse  $|b\rangle = 0$  aboutirait donc à une solution divergente lorsque  $x$  croît. On trouvera, dans le tableau I, une comparaison de cette solution avec la solution exacte.

### Courant.

Le courant de particules dans un potentiel scalaire est :

$$\vec{j} = \frac{\hbar}{4\pi im} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] \quad (23)$$

Dans le cas d'une lamelle cristalline infinie, ce courant est périodique dans le plan  $y, z$ . Évidemment, on ne pourra pas en général observer cette périodicité, mais seulement la valeur moyenne du courant sur la surface  $S$  d'une maille :

$$\vec{J} = \frac{1}{S} \iint_S \vec{j} \, ds \quad (26)$$

Si on définit une matrice diagonale vectorielle  $\vec{K}$  dont les éléments sont les vecteurs  $\vec{k}_h$  qui pilotent les faisceaux  $h$  dans le vide :

$$[\vec{K}]_{hh'} = \vec{k}_h \delta_{hh'} \quad (27)$$

le courant total diffracté peut s'exprimer sous la forme :

$$\vec{J} = \frac{\hbar}{2\pi im} \langle e | \vec{K} | e \rangle \quad (28)$$

On constate que le courant moyen est la somme des courants moyens relatifs à chaque faisceau du champ d'onde diffracté, contrairement à ce qui se passe dans le cristal.

En effet, dans le cristal le courant se calcule approximativement en remplaçant  $\vec{K}$  par une matrice qui n'est pas diagonale.

En toute rigueur le courant fait intervenir non seulement le champ mais son gradient et nous ne nous étendrons pas sur ce point.

### Milieu non absorbant.

Dans un milieu non absorbant la matrice représentant le potentiel est telle que :

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}^+ \quad (29)$$

On obtient alors la relation :

$$\langle e | \mathbf{K} | e \rangle = \langle a | \mathbf{K} | a \rangle - \langle b | \mathbf{K} | b \rangle \quad (30)$$

Autrement dit : la composante normale du courant diffracté transmis est égale à la composante normale du courant incident diminuée de la composante normale du courant réfléchi, ce qui montre que la solution est « conservative du courant ».

Les composantes transversales du transmis ne sont pas égales à celles de l'incident diminué du réfléchi. Leurs écarts traduisent l'influence de la diffraction. Notamment dans le cas où il ne peut y avoir que deux faisceaux (sphère d'Ewald suffisamment petite), on retrouve la solution pendulaire. Le courant du faisceau diffracté dépend sinusoidalement de l'épaisseur avec une période qui est fonction des vecteurs d'onde, du produit  $v_h v_{\bar{h}}$  des potentiels  $v_h$  et  $v_{\bar{h}}$  et de l'écart à l'excitation.

### Lamelle à projection non centrée.

Le calcul montre que, même dans un corps non absorbant (à fortiori dans un corps absorbant), le courant lié au faisceau diffracté d'indice  $h$  n'est pas égal à celui lié au faisceau d'indice  $\bar{h}$  si la lamelle n'est pas à projection centrée et bien qu'on suppose que les conditions géométriques d'excitation sont les mêmes (fig. 3).

On trouve en effet, pour des faisceaux  $h$  et  $\bar{h}$  autres que le faisceau direct, pris dans des conditions d'excitation équivalentes et compte tenu que  $v_h = v_{\bar{h}}^*$  :

$$\frac{2\pi m}{\hbar} [J_h - J_{\bar{h}}] =$$

$$\frac{i l^3}{16 K_h} \sum_n \frac{[v_{h-h'} - v_{h-h'}^*] [v_h^* v_{h'} + v_h v_{h'}^*]}{K_{h'}} + o(l^4) \quad (31)$$

La somme dans le deuxième membre de (31) est un invariant par rapport aux changements d'origine dans l'espace direct. Si la lamelle est à



projection centrée, on voit que cette somme est nulle car on peut choisir une origine telle que  $v_{h-h'} = v_{h-h'}^*$ . Les courants liés aux faisceaux  $h$  et  $h'$  sont alors égaux, et seulement dans ce cas.

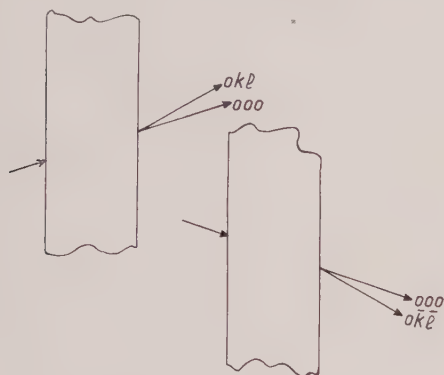


FIG. 3. — Géométrie des conditions d'excitation pour la comparaison des intensités des faisceaux d'indice  $h$  (à gauche de la figure) et  $\bar{h}$  (à droite de la figure). On incline le faisceau incident symétriquement par rapport à la normale aux faces d'entrée et de sortie sans changer l'orientation du cristal.

### Milieu absorbant.

Nous entendons par « milieu absorbant » un milieu où une partie des électrons peut être diffusée d'une manière incohérente. De ce fait elle est perdue pour la diffraction.

Si l'on considère uniquement l'onde associée à un électron qui est diffusé d'une manière cohérente, le milieu apparaît comme absorbant, c'est-à-dire que le potentiel  $V(x, y, z)$  est une grandeur

complexe. La matrice  $V$  ne sera plus hermitique.

Le potentiel complexe traduit le déphasage apporté dans une voie cohérente lorsqu'il existe des possibilités de réaction vers des voies quantiques différentes (voies incohérentes). Ce déphasage n'est pas un simple artifice mathématique. Il correspond à un vrai déphasage physique.

Il est difficile de séparer les effets de diffraction et les effets d'absorption dans les composantes transversales du courant. La composante normale par contre, ne peut être modifiée que par un milieu absorbant. Elle paraît donc bien représenter les phénomènes d'absorption.

On obtient alors :

(32)

$$\langle e | K | e \rangle = \langle a_0 | [K + \frac{il}{2} [V^+ - V] + O(l^2)] | a_0 \rangle$$

Le terme en  $l$  traduit l'absorption classique, car il ne dépend que de la partie imaginaire de  $v_0$ . Le terme en  $l^2$  assez compliqué et sensible aux approximations n'est pas le demi-carré du terme en  $l$ . C'est-à-dire que l'absorption n'est pas exponentielle. On s'aperçoit qu'à parcours égal elle dépend des conditions de diffraction : c'est l'effet Borrmann, généralisé ; il dépend des  $v_h$ . L'absorption totale peut être inférieure ou supérieure à l'absorption exponentielle classique.

### Comparaison de quelques-unes des théories de la diffraction des électrons.

Dans le tableau I, on trouve les coefficients  $a_n$  du développement, en fonction de l'épaisseur  $l$ ,

TABLEAU I.

$n$	CINÉMATIQUE (Appr. BORN)	THÉORIES DYNAMIQUES		
		COWLEY-MOODIE	$ b\rangle = 0$	Présente théorie
0	$\delta_{0h}$	$\delta_{0h}$	$\delta_{0h}$	$\delta_{0h}$
1	$K_o \delta_{0h} - \frac{1}{2K_h} v_h$	$k \delta_{0h} - \frac{1}{2k} v_h$	$K_o \delta_{0h}$	$K_o \delta_{0h} - \frac{1}{2K_h} v_h$
2	$K_o^2 \delta_{0h} - v_h$	$k^2 \delta_{0h} - v_h + \frac{1}{4k^2} \sum_{h'} v_{h-h'} v_{h'}$	$K_o^2 \delta_{0h} - v_h$	$K_o^2 \delta_{0h} - \frac{K_o + K_h}{2K_h} v_h + \sum_{h'} \frac{v_{h-h'} v_{h'}}{2K_h K_{h'}}$
3	$K_o^3 \delta_{0h} - \frac{3}{2} K_h v_h$	$k^3 \delta_{0h} - \frac{3k}{2} v_h + \frac{3}{4k} \sum_{h'} v_{h-h'} v_{h'} - \frac{1}{8k^3} \sum_{h'} \sum_{h''} v_{h-h'} v_{h'-h''} v_{h''}$	$K_o^3 \delta_{0h} - K_o v_h$	$K_o^3 \delta_{0h} - \frac{K_o^2 + K_o K_h + K_h^2}{2K_h} v_h + \sum_{h'} \frac{6K_h + 2K_{h'}}{4K_h K_{h'}} v_{h-h'} v_{h'} + \sum_{h'} \sum_{h''} \frac{v_{h-h'} v_{h'-h''} v_{h''}}{4K_h K_{h'} K_{h''}}$

des amplitudes des faisceaux  $\varphi_h$  suivant la formule :

$$\varphi_h(l) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} l^n a_n \quad (33)$$

selon différentes théories. L'origine des phases est prise en  $x = y = z = 0$ .

On constate que la solution qui consiste à supposer  $b = 0$  sans autre approximation ne fait pas apparaître avant le 4<sup>e</sup> ordre en  $l$  des termes du type  $v_{h-h'} v_{h'}$  qui sont responsables des taches de double diffraction. Comme, d'autre part, elle ne fait pas apparaître avant le 2<sup>e</sup> ordre en  $l$  des termes du type  $v_h$  qui sont responsables des taches cinématiquement permises, cette solution est à rejeter.

La différence entre la présente théorie et celle de Cowley-Moodie tient en deux points.

D'une part, tous les  $K_h$  sont remplacés par  $k$ . Cette différence est petite sur les termes assez intenses tels que  $v_h/2 K_h$ . Sur les petits termes des coefficients, elle devient importante. Notamment les taches interdites telles que  $\sum_{h'} v_{h-h'} v_{h'} = 0$

apparaissent dans notre théorie comme proportionnelles (en amplitude et pour les faibles épaisseurs) au carré de l'épaisseur et à

$$\sum_{h'} \frac{v_{h-h'} v_{h'}}{K_h K_{h'}}$$

Ces divergences ne sont sensibles que sur les termes dont la valeur totale est faible ou nulle par compensation. Une tache de double diffrac-

tion prévue nulle par la théorie de Cowley-Moodie peut donc avoir une amplitude non nulle dans la présente théorie.

D'autre part, dans le développement suivant les puissances de l'épaisseur  $l$ , les coefficients numériques qui affectent les séries simples en  $h'$ , doubles en  $h'$  et  $h''$ , etc... sont différents. Ils sont, en effet, très sensibles aux approximations faites dans les développements. Par exemple, si l'on utilise le développement complet de  $k(x)$  dans l'équation (3), alors il n'y a pas de termes de double diffraction proportionnels à  $l^2$ , mais il en existe de proportionnels à  $l$ , à  $l^3$ , à  $l^4$ , etc... La théorie de Cowley-Moodie qui est très bien adaptée à l'étude de l'optique électronique, semble donc moins efficace pour la description détaillée des phénomènes de diffraction.

Ceci nous incite à penser que pour le traitement de la diffraction il est sans doute plus sûr de résoudre rigoureusement, comme nous l'avons fait, le problème de la propagation des ondes électroniques dans le cas d'un modèle approché (potentiel constant suivant  $x$ ), que de résoudre approximativement le cas réel.

### Remerciements.

Je remercie M. H. CURIEN, professeur à la Faculté des Sciences de Paris pour les intéressantes discussions que j'ai eues avec lui sur ce sujet, notamment sur l'importance des composantes transversales du courant, et MM. A. HERPIN, P. DE GENNES et P. PERIO, du Centre d'Études nucléaires de Saclay, pour leurs encouragements et leurs très utiles suggestions.

### BIBLIOGRAPHIE

- BETHE, H. (1928). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 87, 55.  
 BLACKMAN, M. (1939). — *Proc. r. Soc.*, Sér. A, G. B., 173, 68.  
 COWLEY, J. M. et MOODIE, A. F. (1959). — *Acta Cryst.*, 12, 360.  
 FUJIMOTO, F. (1959). — *J. phys. Soc.*, Jap., 14, 1558.  
 FUJIWARA, K. (1959). — *J. phys. Soc.*, Jap., 14, 1513.  
 HEIDENREICH, R. D. (1950). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 77, 271.  
 MACGILLAVRY, C. H. (1948). — *Physica*, Pays-Bas, 7, 329.  
 NIEHRS, H. et WAGNER, E. H. (1955). — *Z. Phys.*, Dtsch., 143, 285.  
 TOURNARIE, M. (1960). — Communication au 5<sup>e</sup> Congrès International de Cristallographie (à paraître).

## Structure atomique du cristal mixte $\text{ClNH}_4$ -urée, adsorption et épitaxie réciproque, syntaxie

PAR A. RIMSKY,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne, Paris.

**Sommaire.** — L'objet de ce travail est l'étude de la structure atomique du cristal de formule  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . On étudie les propriétés de ce solide monocristallin et on procède à l'interprétation des figures de diffraction obtenues par un rayonnement X. Il s'agit d'un cristal orthorhombique de symétrie  $m m m$  appartenant au groupe de recouvrement  $\text{Pc n m}$ .

La structure a été déduite de l'étude systématique de 1 200 réflexions sélectives indépendantes qui ont permis de calculer la densité du cristal autoconvolué de Patterson. C'est en étudiant cet espace vectoriel à trois dimensions que nous avons obtenu un nombre suffisant d'informations permettant de déduire la structure vraie du cristal.

Il s'agit d'une structure ion dipole caractérisée par deux chaînes ioniques  $\text{Cl}\dots\text{NH}_4$ , parallèles et maintenues en place par des molécules d'urée polarisées.

### I. — PRÉPARATION DES CRISTAUX DE $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

On sait que la croissance de beaux cristaux uniques est obtenue plus aisément par l'adjonction de faible quantité d'une impureté spécifique, appelée compagnon de cristallisation.

Pour obtenir de beaux cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , on ajoute à la solution mère une petite quantité d'urée. L'urée joue le rôle de ralentisseur de croissance, mais n'entre pas dans la structure du cristal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Abandonnons un cristalliseur jusqu'à évaporation complète de l'eau de dissolution. L'examen des cristaux obtenus permet d'identifier des cubes de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , des cristaux aciculaires d'urée et une troisième espèce cristalline ne présentant aucune des caractéristiques propres de l'urée ou du chlorure d'ammonium.

Ce nouveau composé n'est autre que le complexe  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  dont nous nous sommes proposé d'étudier les propriétés et la structure.

La production rationnelle de ce complexe nécessite la préparation d'une solution aqueuse saturée en urée et en chlorure d'ammonium. Par sursaturation, soit en refroidissant, soit par évaporation, nous obtenons la phase recherchée, pratiquement à l'état pur.

### II. — MORPHOLOGIE DES CRISTAUX DE $\text{NH}_4\text{Cl}$ , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Les cristaux peuvent présenter deux types de faciès ; à sursaturation faible, on obtient des tablettes cristallines d'épaisseur de 2 à 10 mm allongées dans une direction et pouvant atteindre plusieurs centimètres.

En procédant par sursaturation forte, les cristaux obtenus sont des aiguilles de longueurs considérables et de section grossièrement hexagonale (fig. 1).

### III. — EXAMEN GONIOMÉTRIQUE DE CES CRISTAUX

L'étude au goniomètre à deux cercles des cristaux a été effectuée. La précision des mesures a été limitée par l'imperfection des faces, de fines irrégularités de surface altérant l'image goniométrique. On n'obtient qu'un halo lumineux dont il est difficile de situer le centre. Nous avons obtenu des résultats reproductibles à  $1/4$  de degré d'angle sur une dizaine d'échantillons.

Désignons par Z la direction d'allongement et par Y la direction normale au plan d'aplatissement du cristal. Les faces sont désignées par



les premières lettres de l'alphabet dans un ordre décroissant d'importance et de fréquence (fig. 1).

$a$ ,  $b$  et  $c$  sont des faces toujours présentes tandis que les faces  $d$ ,  $e$  et  $f$  ne sont observables que sur quelques cristaux qui se sont formés très lentement.

Le tableau I donne la valeur des angles formés par les normales à ces faces :

TABLEAU I.

$\widehat{a, b}$	$46^{\circ} 40' \pm 25'$	$\widehat{e, b}$	$19^{\circ} 30' \pm 30'$
$\widehat{b, c}$	$17^{\circ} 59' \pm 25'$	$\widehat{c, d}$	$25^{\circ} 30' \pm 30'$
$\widehat{c, c}$	$50^{\circ} 15' \pm 25'$	$\widehat{a, f}$	$63^{\circ} 50' \pm 30'$
$\widehat{a, e}$	$27^{\circ} 30' \pm 30'$	$\widehat{f, f}$	$52^{\circ} 00' \pm 30'$

La symétrie est orthorhombique, la classe de symétrie serait m.m.m., m. m. 2 ou 222.

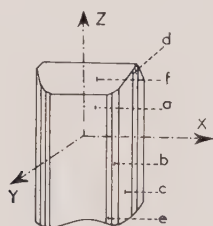


FIG. 1. — Morphologie du cristal mixte.

#### IV. — MACLE

Les cristaux sont souvent maclés, surtout si la solution mère est fortement sursaturée. Il s'agit d'une macle en genou (macle de contact).

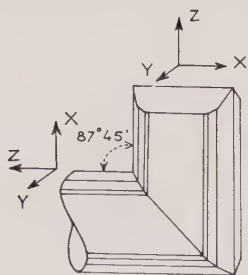


FIG. 2. — Macle.

Les deux cristaux maclés gardent en commun la direction Y, mais les deux axes d'allongement Z font entre eux un angle de  $87^{\circ} 45' \pm 15'$  (fig. 2).

#### V. — FIGURES DE CORROSION

Les figures de corrosion, de mauvaise qualité d'ailleurs, sont compatibles avec la symétrie de la classe m.m.m.

Ces figures sont obtenues par dissolution superficielle, au moyen d'un papier filtre fin, imbibé d'une solution mère désaturée à la température ambiante.

#### VI. — PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

##### A) Propriétés optiques.

Le cristal placé entre nicols croisés, présente une extinction droite par rapport aux axes X, Y et Z.

En lumière convergente le cristal est biaxe positif, avec le plan des axes optiques dans le plan X, Y. L'axe Y est confondu avec la bissectrice aiguë des axes optiques.

L'angle réel  $2V$  de ces axes est de  $39^{\circ} 18' \pm 50'$  pour la raie D du sodium. Les indices sont :

$n_g = 1,542 \pm 0,002$	confondu avec OY
$n_m = 1,522 \pm 0,002$	— OZ
$n_p = 1,506 \pm 0,003$	— OX

Les mesures de l'angle des axes optiques ont été obtenues en utilisant une platine de Fédorow et par comparaison avec un cristal étalon ; pour la mesure des indices de réfraction, nous avons utilisé la disparition de la frange de Becke en immergeant le cristal dans différentes liqueurs d'indice.

##### B) Propriétés mécaniques.

Le cristal présente deux plans de clivage. Le premier confondu avec le plan XZ est relativement bon. Le second s'identifie au plan YZ, mais il est beaucoup plus difficile à mettre en évidence. Le cristal est mou, le couteau pénètre sans difficulté, sa consistance rappelle celle d'une paraffine.

##### C) Propriétés thermiques.

Le point de fusion apparent est d'environ  $132^{\circ} \text{C}$ . Il est difficile de saisir une valeur exacte. Le cristal fond de manière à laisser une incertitude de  $2$  à  $3^{\circ}$ . Ceci laisse supposer que la composition du cristal n'est pas constante avec des fluctuations d'un point à un autre de l'échantillon examiné.

**D) Densité.**

La densité mesurée avec une balance de Weshal est de

$$D_m = 1,40 \pm 0,02 \text{ gr cm}^3.$$

**E) Propriétés diélectriques.**

Sur une lame taillée parallèlement au plan XZ, on a effectué des mesures de la constante diélectrique.

Le domaine de température étudié s'étend de 0 à 100°C et la gamme de fréquence de 100 cycles/seconde à 100 kilocycles/seconde.

Il n'apparaît pas de dispersion diélectrique dans ce domaine. Cela laisse supposer qu'il n'existe pas de mobilité particulière des molécules ou des ions dans ce cristal. Il y a de fortes chances pour que la position de l'urée soit définie.

On a trouvé les valeurs suivantes de la constante diélectrique (Tableau II).

TABLEAU II.

$t^\circ \text{C}$		Observation
20°	6.2	pas de perte
90°	7.6	perte faible aux basses fréquences

La constante diélectrique  $\varepsilon$  peut approximativement se décomposer en trois parts : électronique  $\varepsilon_e$ -ionique  $\varepsilon_i$  et dipolaire  $\varepsilon_d$ . On a

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_i + \varepsilon_d.$$

Nous avons vu qu'il n'y a pas de polarisation dipolaire ( $\varepsilon_d = 0$ ), d'autre part  $\varepsilon_e$  est du même ordre de grandeur que le carré de l'indice de réfraction moyen pour la raie D de Na ; n'ayant aucune bande d'absorption dans le visible, nous pouvons connaître l'ordre de grandeur de la polarisation ionique

$$\varepsilon_i = \varepsilon - n^2 = 6,2 - (1,52)^2 = 3,9.$$

Cette valeur de la polarisation ionique est classique.

Elle caractérise essentiellement une structure ionique. Le cristal n'est ni pyroélectrique, ni piézoélectrique.

**VII. — PROPRIÉTÉS CHIMIQUES**

Nous avons rencontré des difficultés pour établir la formule chimique de ce cristal. Il est difficile d'obtenir un échantillon absolument homogène.

L'examen au microscope polarisant met en évidence de nombreuses inclusions solides ou liquides.

Il arrive que l'on trouve au milieu d'une lame cristalline parfaitement transparente, une plage uniaxe que nous pensons être une inclusion d'urée, et beaucoup plus rarement, une région isotrope aux bords francs, rectangulaires ; il s'agit certainement de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Voici le résultat moyen de plusieurs analyses pondérales données en grammes pour 100 g de prise d'essai (Tableau III).

TABLEAU III.

Cl.....	31,34 g
N .....	36,43 g
C.....	11,37 g
H .....	7,07 g
O .....	13,79 g
	100,00 g

La teneur en oxygène a été déduite par différence.

Un dosage d'urée au xanthidrol a donné 52 g d'urée pour 100 g de prise d'essai. Le cristal a donc pour formule :



Les teneurs pondérales théoriques sont : (Tableau IV) :

TABLEAU IV.

Cl.....	31,30
N .....	37,00
C.....	10,54
H .....	7,06
O .....	14,10
	100,00

**ÉTUDE DU CRISTAL AUX RAYONS X****DIAGRAMMES DE LAUE :**

Les diagrammes de Laue effectués suivant les trois directions X, Y et Z confirment la symétrie orthorhombique.

Nous remarquons sur ces clichés l'existence d'une série de taches diffuses, disposées suivant un réseau d'hyperboles. Cela pourrait être la manifestation d'un désordre.

Ceci confirme les fluctuations du point de fusion et de la composition chimique, ainsi que les anomalies optiques.

## DIAGRAMMES DE CRISTAL TOURNANT :

Les clichés de cristal tournant autour des trois directions X, Y et Z donnent respectivement les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 8,030 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ b &= 17,080 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 7,810 \pm 0,005 \text{ \AA} \end{aligned}$$

## Nombre de molécules par maille.

En considérant la formule  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dont le poids moléculaire est 113,55, on a :

$$N = \frac{v \cdot d \cdot A}{M} = \frac{1071 \cdot 6,0228 \cdot 1,399}{113,5} = 7,95 \pm 0,05$$

d'où  $N = 8$ .

La densité calculée correspondante serait  $d = 1,408$  au lieu de  $d_{\text{exp}} = 1,399$  mesurée.

## Groupe de recouvrement.

Les clichés effectués avec le rétigraphe, en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du Cu, donnent les extinctions suivantes :

$hkl$	pas d'extinction	
$okl$	observable seulement pour	$l = 2n$
$hol$	— — —	$h + l = 2n$
$hko$	pas d'extinction	
$hoo$	observable seulement pour	$h = 2n$
$oko$	pas d'extinction	
$ool$	observable seulement pour	$l = 2n$

Le groupe de recouvrement correspondant est  $Pcnm$  ( $D_{2h}^7$ ) (fig. 3).

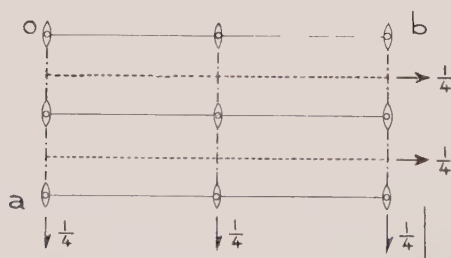


FIG. 3. — Élément de symétrie du groupe  $Pcnm$ .

## Détermination de la structure.

Le premier stade est d'effectuer l'étude du cristal vectoriel de Patterson en utilisant les informations expérimentales.

Pour ce faire, nous avons songé à utiliser la projection de ce cristal parallèlement au paramètre le plus court de la maille élémentaire.

Cette projection est celle qui présentera les superpositions de pseudo-atomes les moins nombreuses, il est ainsi possible d'espérer un pouvoir séparateur suffisant pour résoudre la structure.

Avant d'effectuer ce calcul, nous avons choisi un coefficient d'amortissement exponentiel

$$e^{-B} \left( \frac{\sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right)^2$$

afin d'éliminer au mieux l'effet de Gibbs dû à l'interruption de l'espace réciproque étudié par l'utilisation de la raie caractéristique  $K\alpha_2$  du cuivre.

Nous avons adopté la valeur  $B = 3,5 \times 10^{-16}$  qui est un compromis conservant un pouvoir séparateur suffisant et donnant un effet de Gibbs acceptable.

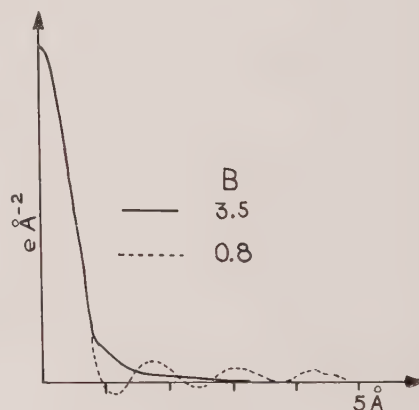


FIG. 4. — Pseudo-atome Cl-Cl avec  $B = 0,8 \cdot 10^{-16}$  et  $B = 3,5 \cdot 10^{-16}$  en projection.

Dans la figure 4 nous donnons l'aspect du pseudo-atome Cl-Cl en projection calculé avec le facteur d'amortissement choisi comparative-ment avec le même atome affecté du terme d'agitation thermique naturel de Debye  $B = 0,8 \cdot 10^{-16}$  du cristal étudié à la température ambiante ; sur la figure 5, nous complétons par la courbe de densité électronique des pseudo-atomes principaux en projection.

L'observation de ces courbes montre qu'il est illusoire d'espérer résoudre les pseudo-atomes du type C—C dont la densité maximum est de 20 électrons Thomson par  $\text{\AA}^2$ , alors que la den-



sité électronique maximum pour les pseudo-atomes moyens est de 75 électrons par  $\text{\AA}^2$ .

Les projections de la densité électronique du cristal autoconvolué de Patterson effectuées

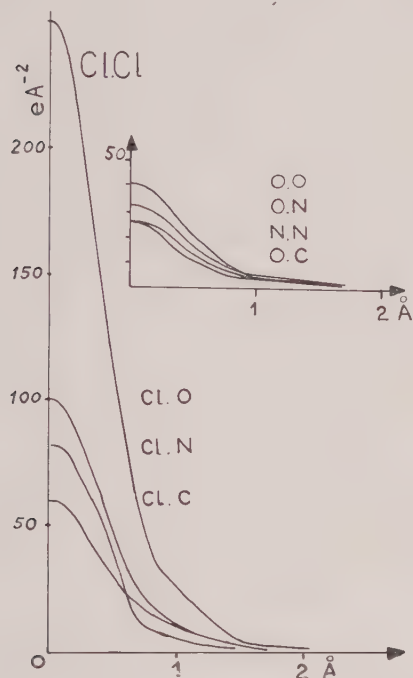


FIG. 5. — Importance relative des pseudo-atomes en projection.

parallèlement respectivement aux rangées  $[100]$  et  $[001]$ , sont très semblables et elles présentent un nombre de pseudo-atomes peu nombreux en apparence (fig. 6 *a* et *b*, fig. 7 *a* et *b*).

Si la structure contient  $n$  atomes dans une maille élémentaire, nous devrions trouver  $1/2 n$  ( $n - 1$ ) pseudo-atome dans la maille élémentaire du cristal autoconvolué. Il s'agirait de 1128 pseudo-atomes en ne tenant pas compte des atomes d'hydrogène. Soit :

8,3 pseudo-atomes par  $\text{\AA}^2$ .

Si nous considérons que les pseudo-atomes les plus importants du type Cl—Cl, Cl—O, Cl—N et Cl—C au nombre de 224 en tout, nous obtenons une densité moyenne de 1,4 pseudo-atome par  $\text{\AA}^2$ .

Compte tenu du rayon moyen de ces derniers en projection, en tout point de la carte de densité considérée, c'est en moyenne trois pseudo-atomes qui se trouvent juxtaposés.

Effectivement, l'étude de ces cartes n'a pas permis de vérifier avec certitude les hypothèses de structure possible que nous avons déduites de ces cartes.

Parmi toutes les structures possibles qui pouvaient satisfaire aux conditions impliquées par l'observation expérimentale, aucun critère ne

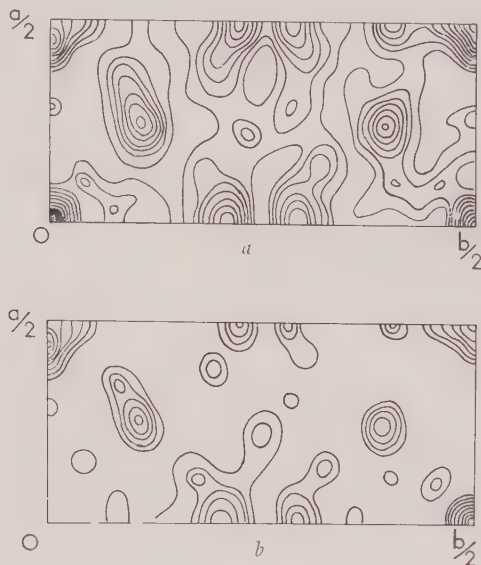


FIG. 6. — *a*) Projection de Patterson, suivant l'axe OZ ; *b*) projection de Patterson, suivant l'axe OZ, mais sans pic origine.

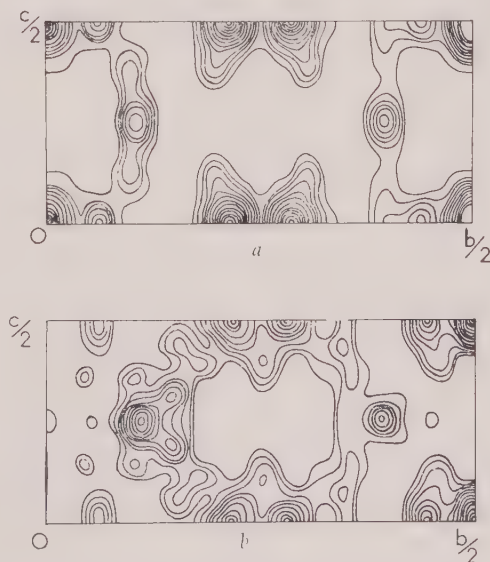


FIG. 7. — *a*) Projection de Patterson, suivant l'axe OX ; *b*) projection de Patterson, suivant l'axe OX, mais sans pic origine.

s'est révélé pour nous permettre d'accepter, ou de rejeter, l'une plutôt que l'autre.

Cet échec nous a obligé à changer de méthode. Le choix de l'hypothèse la plus valable ne peut se faire qu'à la condition de s'adresser à un nombre d'informations plus grand.

Nous avons procédé alors au relevé de toutes les réflexions accessibles à l'expérience en utilisant le rayonnement caractéristique utilisé ( $K\alpha$  du Cu). Ainsi a été dressé le tableau des intensités de 1200 réflexions sélectives non équivalentes.

Nous avons calculé la densité électronique du cristal autoconvolué de Patterson dans les plans suivants :  $XYO$ ,  $OYZ$ ,  $XOZ$  et  $XY\ 1/2$ ,  $1/2\ YZ$  (fig. 8 *a*, *b* et *c*).

La densité moyenne dans ce cristal autoconvolué est de 1 pseudo-atome par  $\text{\AA}^3$ , le pouvoir séparateur est suffisant pour espérer pouvoir distinguer la plupart de ceux-ci.

L'observation de ces cartes de densité électronique a attiré notre attention sur la particu-

larité du voisinage immédiat du pseudo-atome origine. Nous trouvons des pseudo-atomes caractéristiques de distances interatomiques inférieures à 3  $\text{\AA}$ . Ces vecteurs interatomiques ne peuvent être dus qu'aux distances propres à la molécule d'urée.

Les sections effectuées dans les plans  $XYO$  et  $OYZ$  sont très semblables au voisinage du pic à l'origine.

La figure de symétrie pseudo-hexagonale apparente sur l'une et l'autre section nous a suggéré la comparaison avec la figure vectorielle d'une molécule d'urée isolée (fig. 9).

Cette similitude nous permet d'admettre que la structure du cristal considéré comporte des molécules d'urée dont les plans moléculaires sont respectivement normaux aux rangées  $[001]$  et  $[100]$  du cristal.

Cependant, aucun élément de symétrie du groupe auquel appartient le cristal n'autorise une rotation de  $\pi/2$  autour de la rangée  $[010]$  faisant correspondre la rangée  $[001]$  à la rangée  $[100]$ .

Il faut admettre deux molécules d'urée géométriquement indépendantes, des types I et II.

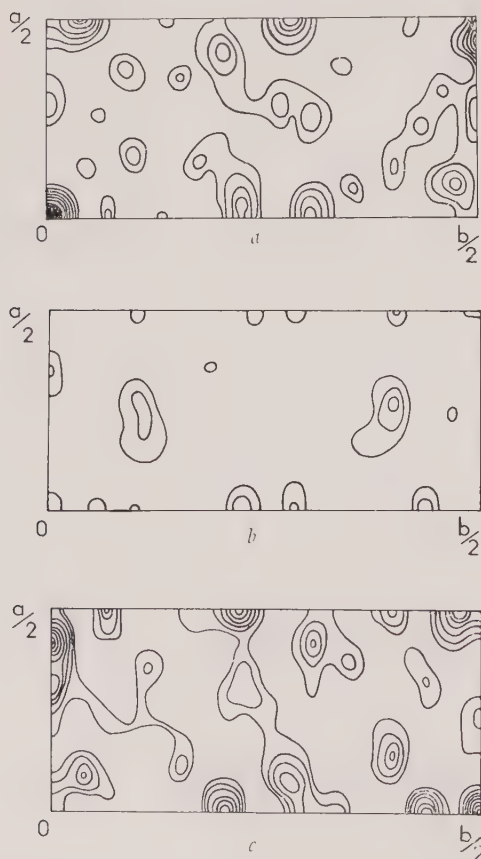


FIG. 8. — Section de Patterson, parallèle à  $OX.OY$ . *a*) Au niveau  $z = 0$ ; *b*) au niveau  $z = 1/4$ ; *c*) au niveau  $z = 1/2$ .

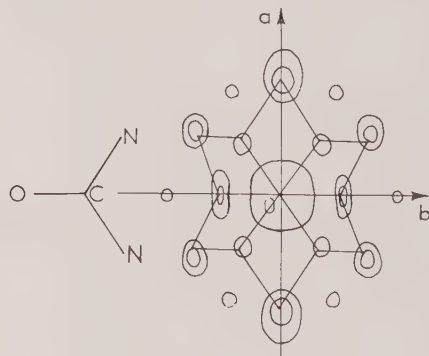


FIG. 9. — Similitude entre les pseudo-atomes au voisinage de l'origine et la carte vectorielle d'une molécule d'urée.

Nous avons quatre molécules du type I et quatre autres molécules du type II. Soit huit molécules d'urée au total dans une maille élémentaire.

L'existence du plan de symétrie normal à la rangée  $[001]$  espacé de son équivalent immédiat d'une demi-période, c'est-à-dire de 4  $\text{\AA}$ , introduit des conditions d'empêchement stérique qui nous ont permis d'aboutir à une hypothèse bien déterminée.

La molécule d'urée II, dont le plan moléculaire est parallèle au plan  $OYZ$  du cristal auto-

convolué, doit être obligatoirement placée au niveau  $Z = 0$  et  $Z = 1/2$ .

Le miroir  $m$  du cristal est miroir pour cette molécule d'urée. Les atomes de carbone et

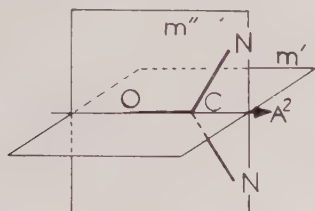


FIG. 10. — Élément de symétrie de la molécule d'urée.

d'oxygène sont contenus dans ce plan de symétrie, et les deux azotes sont images l'un de l'autre, et sont en position générale dans le cristal.

La molécule d'urée du type I, dont le plan moléculaire est parallèle au plan  $X Y O$ , pour des motifs identiques d'empêchement stérique, ne peut être placée qu'aux mêmes niveaux que la molécule d'urée du type I ( $Z = 0$  et  $Z = 1/2$ ).

La molécule d'urée I aura tous ses atomes situés dans le plan de symétrie  $m$  du cristal.

Remarquons que la molécule d'urée isolée possède deux miroirs  $m'$  et  $m''$  et un axe binaire comme éléments de symétrie propre.

Dans la structure considérée, le cristal possède un miroir  $m$  unique en son genre. Or, la molécule se place de telle sorte qu'elle met en commun avec le cristal complexe tantôt son miroir  $m'$ , tantôt son miroir  $m''$  (fig. 10).

Ainsi, contrairement à toute attente, nous avons obtenu des informations presque immédiates sur la position relative des atomes légers — avant même d'avoir placé de façon certaine l'atome de chlore, c'est-à-dire l'atome lourd de la structure.

L'atome de chlore a été placé à une cote  $Z = 0$  et  $Z = 1/2$ , ceci à cause de la concentration des pseudo-atomes dans le cristal autoconvolué aux niveaux  $Z = 0$  et  $Z = 1/2$ .

Les atomes de chlore se trouvent par conséquent en position particulière de symétrie ponctuelle  $m$ . Nous avons été contraints de considérer deux types de chlore I et II. Les coordonnées  $X$  et  $Y$  de ces atomes nous ont été fournies par l'observation de la densité électronique du cristal autoconvolué dans les plans  $X Y 0$  et  $X Y 1/2$ .

Le groupement  $\text{NH}_4$  a été situé également en position particulière avec les coordonnées

$X_I = 1/2$ ,  $Y_I = 0$ ,  $Z_I = 1/4$  et  $X_{II} = 1/4$ ,  $Y_{II} = 1/2$ ,  $Z_{II} = 1/4$  pour interpréter les pseudo-atomes rencontrés dans les projections parallèles aux rangées  $[100]$  et  $[001]$  sur les droites  $X = 1/4$ ,  $Y$  et  $X$ ,  $Y = 1/4$ .

Il nous a été possible de calculer les signes et les modules des facteurs de structure, et de constater un accord satisfaisant avec les modules des facteurs de structure observés.

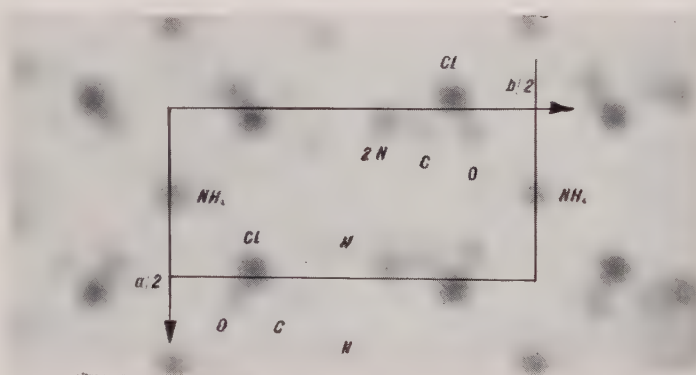


FIG. 11. — Projection de la densité électronique suivant la direction  $OZ$ , exécutée avec le photosommateur harmonique de von Eller.

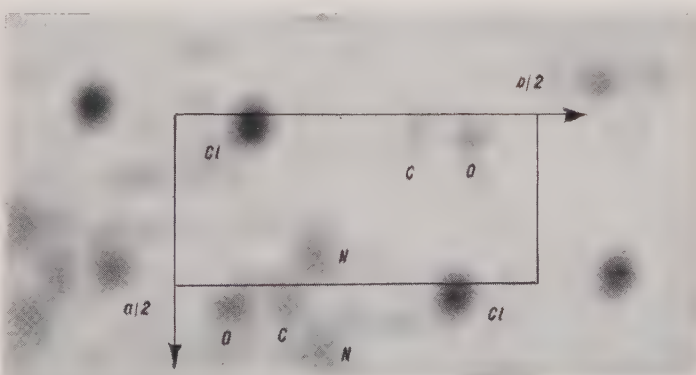


FIG. 12. — Section de la densité électronique dans le plan  $XYO$ , au photosommateur.



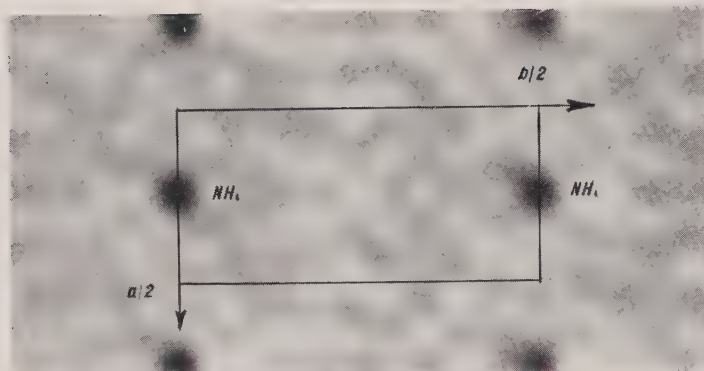


FIG. 13. — Section de la densité électronique dans le plan  $XY$   $1/4$ .

La figure 11 donne la carte de densité électronique projetée parallèlement à l'axe  $C$  du cristal, avec son schéma d'interprétation à la figure 15. A la figure 12 nous donnons la carte de la densité électronique du cristal dans le plan de coordonnées  $XY$  0. La carte de densité électronique de la figure 13 relative au plan  $XY$   $1/4$  n'intéresse que l'ion  $NH_4$ .

C'est à la suite de vingt et une approximations successives que nous avons obtenu la stabilisation des signes des facteurs de structures d'un essai à l'autre, en particulier pour les plans de faible amplitude.

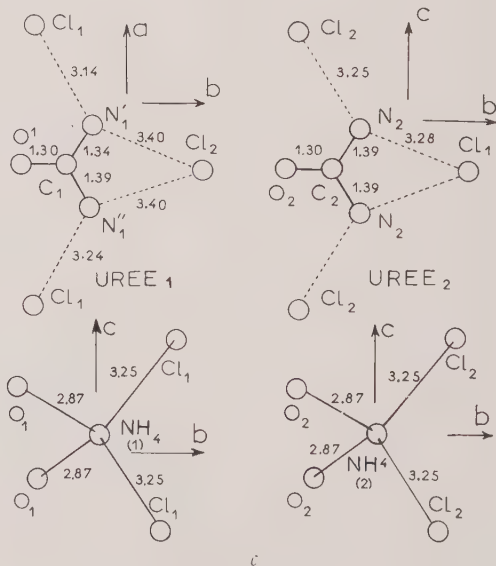
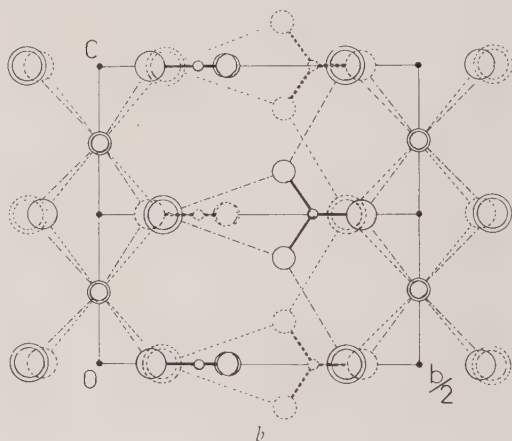
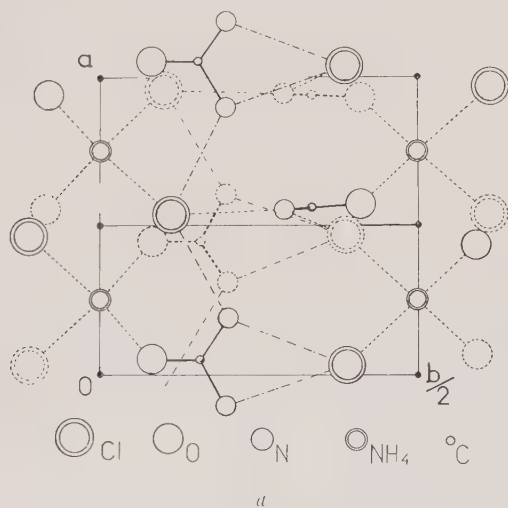


FIG. 14. — Structure schématique. *a*) En projection suivant  $OZ$ ; *b*) en projection suivant  $OX$ . Sont figurés en traits pleins, les atomes au niveau proche de  $x, z = 0$  et en traits pointillés, les atomes au niveau proche de  $x, z = 1/2$ . L'ion  $NH_4$  est lui, situé au niveau  $x = s = 1/4$ ; *c*) distances interatomiques des urées 1 et 2 aux  $Cl$  voisins et de  $NH_4$  à ses voisins.

Nous avons amélioré la détermination des coordonnées atomiques en effectuant le calcul de la densité électronique résiduelle par différence entre la densité électronique observée et la densité calculée. A la quatrième différence nous n'avons pas constaté de réduction de la fluctuation de l'écart-type entre l'observation et le calcul.

La structure a été contrôlée par la détermination statistique de l'erreur.

Nous avons arrêté l'affinement en contrôlant que l'écart-type sur l'observation était du même ordre de grandeur que l'écart-type sur l'ensemble des modules calculés.

Cette méthode du contrôle de l'affinement de la structure est une méthode nouvelle que nous suggérons. Nous l'avons établie au cours de la détermination de cette structure.

La figure 14 donne l'interprétation schématique de la structure.

$\text{N}'_1\text{-Cl}_1$	3,14 Å	$\text{Cl}_2\text{-O}'_2$	3,68 Å
$\text{N}''_1\text{-Cl}_1$	3,25 Å	$\text{Cl}_2\text{-O}''_2$	4,35 Å
$\text{N}''_1\text{-N}_2$	3,20 Å	$\text{Cl}_2\text{-O}''_2$	4,00 Å
$\text{N}'_1\text{-N}_1$	3,36 Å	$\text{O}_1\text{-O}_1$	2,80 Å
$\text{N}'_1\text{-N}_2$	3,49 Å	$\text{O}_2\text{-O}_2$	3,20 Å
$\text{N}_2\text{-Cl}_2$	3,25 Å		
$\text{N}'_1\text{-Cl}_2$	3,40 Å		
$\text{N}''_1\text{-Cl}_2$	3,40 Å		

## X. — RÉSULTAT DE LA STRUCTURE

Les positions atomiques, relevées en fraction de périodes sur la dernière série de Fourier de la densité électronique, sont :

X	Y	Z	X	Y	Z
$\text{Cl}_1$	0,032-0,111-0,000		$\text{Cl}_2$	0,968-0,388-0,500	
	0,968-0,889-0,000			0,032-0,612-0,500	
	0,468-0,111-0,500			0,532-0,388-0,000	
	0,532-0,889-0,500			0,468-0,612-0,000	
$\text{O}_1$	0,946-0,082-0,500		$\text{O}_2$	0,072-0,410-0,000	
	0,054-0,918-0,000			0,928-0,590-0,000	
	0,554-0,082-0,000			0,428-0,410-0,500	
	0,446-0,918-0,000			0,572-0,590-0,500	
$\text{NH}_{41}$	0,250-0,000-0,250		$\text{NH}_{42}$	0,250-0,500-0,250	
	0,750-0,000-0,750			0,750-0,500-0,750	
	0,250-0,000-0,750			0,250-0,500-0,750	
	0,750-0,000-0,250			0,750-0,500-0,250	
$\text{N}'_1$	0,808-0,201-0,500		$\text{N}_2$	0,053-0,292-0,151	
	0,192-0,799-0,500			0,947-0,708-0,849	
	0,692-0,201-0,000			0,053-0,292-0,849	
	0,308-0,799-0,000			0,947-0,708-0,151	
				0,447-0,292-0,651	
$\text{N}''_1$	0,105-0,197-0,500			0,553-0,708-0,349	
	0,895-0,803-0,500			0,447-0,292-0,349	
	0,395-0,197-0,000			0,553-0,708-0,651	
	0,605-0,803-0,000				
$\text{C}_1$	0,948-0,156-0,500		$\text{C}_2$	0,056-0,333-0,000	
	0,052-0,844-0,500			0,944-0,667-0,000	
	0,552-0,156-0,000			0,444-0,333-0,500	
	0,448-0,844-0,000			0,556-0,667-0,500	

## Distances interatomiques de l'urée.

$\text{Cl-O}_1$	1,30 Å	$\text{C}_2\text{-O}_2$	1,30 Å
$\text{Cl-N}'_1$	1,34 Å	$\text{C}_2\text{-N}_2$	1,39 Å
$\text{Cl-N}''_1$	1,39 Å		

## Distances extra-moléculaires.

$\text{NH}_{41}\text{-Cl}_1$	3,25 Å	$\text{Cl}_1\text{-Cl}_1$	3,90 Å
$\text{NH}_{41}\text{-O}_1$	2,87 Å	$\text{Cl}_2\text{-Cl}_2$	3,90 Å
$\text{NH}_{42}\text{-Cl}_2$	3,25 Å	$\text{Cl}_1\text{-O}_1$	3,87 Å
$\text{NH}_{42}\text{-O}_2$	2,87 Å	$\text{Cl}_1\text{-O}''_1$	3,90 Å
$\text{N}_2\text{-Cl}_1$	3,28 Å	$\text{Cl}_1\text{-O}''_1$	4,17 Å

## Angles des liaisons.

$\text{O}_1\text{C}_1\text{N}'_1$	123°	$\text{O}_2\text{C}_2\text{N}_2$	121°30
$\text{O}_1\text{C}_1\text{N}''_1$	118°30	$\text{O}_2\text{C}_2\text{N}_2$	121°30
$\text{N}'_1\text{C}_1\text{N}''_1$	118°30	$\text{N}_2\text{C}_2\text{N}_2$	117°00
$\text{C}_1\text{N}'_1\text{...Cl}_2$	102°	$\text{C}_2\text{N}_2\text{...Cl}_2$	101°
$\text{C}_1\text{N}''_1\text{...Cl}_2$	101°30	$\text{C}_2\text{N}_2\text{...Cl}_1$	101°
$\text{Cl}_1\text{N}'_1\text{Cl}_2$	140°30	$\text{Cl}_1\text{N}_2\text{Cl}_1$	138°30
$\text{Cl}_1\text{N}''_1\text{Cl}_2$	135°30	$\text{Cl}_1\text{N}_2\text{Cl}_1$	138°30
$\text{C}_1\text{N}'_1\text{Cl}_1$	117°30	$\text{C}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	116°30
$\text{C}_1\text{N}''_1\text{Cl}_1$	123°00	$\text{C}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	116°00
$\text{O}_2\text{NH}_4'\text{O}'_1$	99°00	$\text{O}_1\text{NH}_4'\text{O}'_1$	119°00
$\text{O}_2\text{NH}_4'\text{Cl}'_2$	118°00	$\text{O}_1\text{NH}_4'\text{Cl}'_1$	112°00
$\text{Cl}_2\text{NH}_4'\text{Cl}'_2$	101°00	$\text{Cl}_1\text{NH}_4'\text{Cl}'_1$	107°
$\text{O}_2\text{NH}_4'\text{Cl}_2$	100°	$\text{Cl}_1\text{NH}_4'\text{O}_1$	99°30
$\text{C}_1\text{O}_1\text{...NH}_4'$	118°00	$\text{C}_2\text{O}_2\text{...NH}_4''$	121°00
$\text{NH}_4'\text{...O...NH}_4'$	85°00	$\text{NH}_4'\text{...O}_2\text{...NH}_4''$	85°00
$\text{NH}_4'\text{...Cl}_1\text{...NH}_4'$	74°00	$\text{NH}_4'\text{...Cl}_2\text{...NH}_4''$	74°00
$\text{N}'_1\text{...Cl}_1\text{...N}_2$	70°00	$\text{N}'_1\text{...Cl}_1\text{...N}_2$	70°30
$\text{N}_2\text{...Cl}_1\text{...N}_2$	42°00	$\text{N}'_1\text{...Cl}_1\text{...NH}_4'$	77°00
$\text{NH}_4'\text{...Cl}_1\text{...N}'_1$	137°00	$\text{NH}_4'\text{...Cl}_1\text{...NH}_4'$	74°
$\text{N}'_1\text{...Cl}_2\text{...N}_2$	66°	$\text{N}'_1\text{...Cl}_2\text{...N}'_1$	40°30
$\text{N}'_1\text{...Cl}_2\text{...N}_2$	58°	$\text{N}_2\text{...Cl}_2\text{...NH}_4''$	85°

## Précision de cette détermination.

Les erreurs de position sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\text{Cl} &\pm 0,009 \text{ Å} \\ \text{O} &\pm 0,02 \text{ Å} \\ \text{N} &\pm 0,02 \text{ Å} \\ \text{C} &\pm 0,03 \text{ Å}\end{aligned}$$

Les angles de liaisons sont donnés à 1/2 degré près.

Écart sur la densité électronique :

$$\sigma(\rho) = 0,475 \text{ e Å}^{-3}$$

Écart sur les facteurs de structures :

$$\sigma(F_o) = 4,75 \text{ e/Thomson}$$

Valeur du coefficient de corrélation linéaire pour l'ensemble des 1200 réflexions non équivalentes :  $r = 0,965$  ( $r^2 = 0,931$ ).

$$\text{Détermination de } \frac{\sigma(b)}{b^*} = 0,27 = \varepsilon_s.$$

Valeur limite de  $r_l : r_l = 0,961$  ( $r_{\text{limite}}^2 = 0,9235$ ).

(Voir : *Bull. Soc. franc. Minér. Crist.*, 1959, 82, 374. 9.)

Le rapport  $\frac{|F_o - F_c|}{|F_o|}$  des cristallographes est de 0,19.

## XI. — INTERPRÉTATION DE LA STRUCTURE

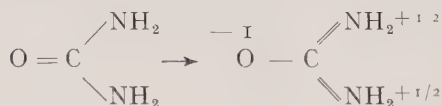
### a) Type de liaison.

Cette structure comporte un ensemble ionique matérialisé par les chaînes de liaison  $\dots \text{Cl}^- \dots \text{NH}_4^+ \dots$  avec 3,25 Å de distance interionique. C'est une liaison identique à celle rencontrée dans le  $\text{ClNH}_4$  (3,35 Å) de structure  $\text{ClCs}$ . L'ammonium est tétracoordonné d'après les études de la structure de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  par diffraction des neutrons.

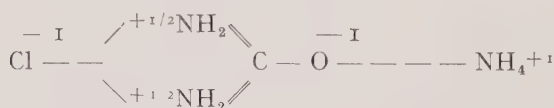
Nous avons deux types de molécules d'urée du point de vue géométrique ; mais elles sont entourées par des voisins identiques par leur qualité ou leurs dispositions spatiales.

Les liaisons  $\text{Cl} \dots \text{NH}_2$  et  $\text{O} \dots \text{NH}_4$  apparaissent comme étant du type hydrogénoïde (3,20 à 3,40 Å). En effet, l'urée joue le rôle d'un dipôle placé entre un ensemble électro-négatif  $\text{Cl}^-$  et électropositif  $\text{NH}_4^+$  et lié à eux par des liaisons semi-ioniques, c'est-à-dire de caractère hydrogénoïde.

Quant aux molécules d'urée, la liaison  $\text{C} - \text{O}$  de 1,30 Å plus longue que dans le cristal d'urée pure (1,25 Å), et la liaison  $\text{C} - \text{NH}_2$  de 1,39 Å qui est plus courte que dans l'urée cristallisée (1,44 Å), militent en faveur d'une polarisation importante de l'urée.



Cette polarisation s'interprète par le mode de liaison avec les ions voisins.



La conclusion est que l'architecture est ionique. La mesure diélectrique confirme cette conclusion. Nous pouvons dire qu'il s'agit d'une structure ion-dipôle.

## Interprétation de l'anisotropie optique du cristal de $\text{ClNH}_4 - \text{CO}(\text{NH}_4)_1$ .

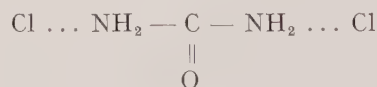
Les directions principales de l'ellipsoïde des indices sont :

$n_g$  suivant OY = 1,542

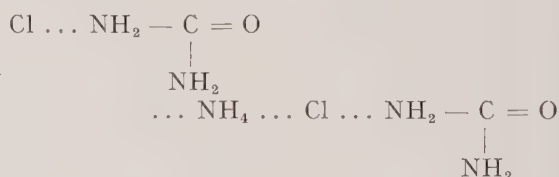
$n_p$  suivant OX = 1,506

$n_m$  suivant OZ = 1,522

La direction OX est caractérisée par la chaîne de liaisons faibles :



ainsi que des deux chaînes du type :



La direction OY individualise par deux chaînes de liaisons du type :



Ce type de chaîne est très dense, c'est la direction de liaison ion-dipôle. C'est la direction du grand indice  $n_g$ .

La direction OZ est très peu différente de la direction OX et cela explique le peu de différence entre les indices  $n_m$  et  $n_p$ . OX porte la direction de  $n_m$ , cela à cause de la chaîne de liaisons continue :  $\text{NH}_4 = \dots \text{Cl} \dots \text{NH}_4 \dots \text{Cl} \dots \text{NH}_4$ , etc.

### Morphologie.

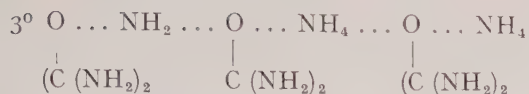
L'examen morphologique des cristaux a mis en évidence un axe d'allongement le long de l'axe OZ, et une direction particulière d'aplatissement OY. Nous avons vu également des plaquettes cristallines contenant l'axe OZ et OX dans leur plan.

La structure montre que l'axe OZ est singularisée par trois types de chaînes de liaisons qui lui sont parallèles, à savoir :

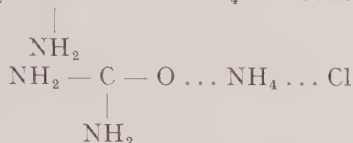
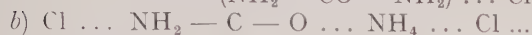
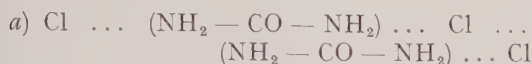
1°  $\text{Cl} \dots \text{NH}_4 \dots \text{Cl} \dots \text{NH}_4 \dots$   
parallèle à OZ

2°  $\text{Cl} \dots (\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2) \dots \text{Cl} \dots$   
 $(\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2) \dots \text{Cl}$

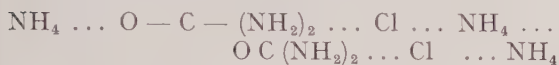




L'axe OX est matérialisé par les liaisons en chaînes suivantes :



Quant à l'axe OY il ne possède qu'une chaîne de liaison complexe et ramifiée du type suivant :



Ces particularités nous expliquent la prédominance de l'axe d'allongement OZ, l'extension du cristal suivant OY — et le grand développement de la face [100] du cristal, qui renferme donc cinq chaînes de liaisons périodiques. Il s'agit d'une face F de Hartmann.

L'ensemble des faces cristallines en zone avec l'axe OZ autres que {010} est caractérisé par les chaînes parallèles à OZ. Il s'agit des faces {110}, {120} et {140} qui seront par conséquent du type S.

Reste à expliquer la face {011} qui est caractérisée par les chaînes de liaisons parallèles à OX

et la liaison suivante perpendiculaire ou précédente :



Il s'agit donc également d'une face F.

### Macle.

Les cristaux maclés ont en commun l'axe OY. On passe d'un individu à un autre par symétrie par rapport au plan {101}. Cette opération amène en pseudo-coïncidence l'axe OX d'un individu avec l'axe OZ de l'autre cristal. Or nous avons vu que ces deux paramètres sont très voisins

$$a = 8,03 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad b = 7,81 \text{ \AA}$$

L'angle  $\varphi$  que font les deux directions OZ des cristaux maclés doit vérifier la relation

$$\text{tg} \frac{\varphi}{2} = \frac{b}{a} = \text{tg} 43^\circ 48' = \text{tg} \frac{87^\circ 36'}{2}$$

L'angle  $\varphi$  calculé est de  $87^\circ 36'$  tandis que l'angle mesuré au goniomètre optique est de  $87^\circ 45' \pm 15'$ . L'accord est satisfaisant.

L'examen structural de la zone de contact entre les deux cristaux montre une continuité d'empilement presque parfaite avec une très faible distorsion.

Ce résultat était prévisible si l'on considère le caractère quaternaire de l'axe OY. Cette pseudo-symétrie se manifeste particulièrement sur la projection de Patterson faite parallèlement à OY.

## BIBLIOGRAPHIE

### $\text{CINH}_4$ .

- GOLDSCHMIDT, G. H. et HURST, D. G. (1951, a). — *Bull. amer. phys. Soc.*, 26, 28.  
 GOLDSCHMIDT, G. H. et HURST, D. G. (1951, b). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 82, 115.  
 GOLDSCHMIDT, G. H. et HURST, D. G. (1951, c). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 83, 88.  
 GOLDSCHMIDT, G. H. et HURST, D. G. (1951, d). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 86, 797.  
 LEVY, A. et PETERSON, S. W. (1952). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 86, 766.

### Urée.

- KELLER, W. E. (1948). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 16, 1003.  
 VAUGHAN, Ph. et DONOHUE, J. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, n° 4, 530.

WYCKOFF, R. W. G. et COREY, R. B. (1934). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 89, 462.

### Méthode.

- CATICHA-ELLIS, S. et RIMSKY, A. (1958). — *Acta Cryst.*, 11, 481.  
 RIMSKY, A. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 374.  
 RIMSKY, A., ELLER, G. VON, ROSE, A. J. et GUI-LHAUMOU, J. (1951). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 74, 197.

### Appareil.

- MIHAILOVIC, Z. et RIMSKY, A. (1954). — *Tube à rayons X à focalisation électrostatique*, brevet C. N. R. S. n° PV. 670.209.  
 RIMSKY, A. (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 500.

Tableaux des valeurs des facteurs de structure observés et calculés.

0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0	156	0	81	0	5	0	7	0	9	
1	4	11	12	40	3	21	2	2	2	4	
2	7	16	34	8	3	10	6	13	8	14	6
3	-3	20	-47	1	19	-13	-14	-18	9	-17	-3
4	1	5	28	20	16	7	3	12	2	6	3
5	0	-2	36	26	15	19	1	9	-1	5	-4
6	76	16	134	8	30	15	18	23	10	6	3
7	-80	-12	-130	2	-11	-24	-14	-28	10	9	2
8	-1	9	34	-4	17	1	9	2	2	2	4
9	-1	-0	-45	-1	-27	0	4	-0	4	-2	7
10	-11	26	73	19	6	26	18	55	6	13	2
11	-11	26	-68	26	8	42	-11	71	4	-15	-2
12	2	2	24	13	9	5	3	4	4	5	
13	4	3	21	-11	7	-6	1	-2	2	-2	
14	25	9	5	7	36	22	-4	9	8	7	
15	26	-8	7	7	40	13	-4	12	8	8	
16	-2	10	9	16	7	8	2	4	1	1	
17	-2	5	-9	22	-8	5	-8	0	-0	3	
18	94	14	28	25	28	-25	-2	18	3	-6	
19	95	-14	21	-27	28	-25	-2	-18	3	-5	
20	3	-1	5	11	4	-9	2	2	-1	-3	
21	5	-2	3	-19	5	-10	2	-2	-1	3	
22	-7	4	11	16	19	7	18	20	14	1	
23	-4	-1	-24	-22	-8	42	-21	-19	-14	1	
24	-1	3	7	5	7	2	3	3	1	1	
25	-1	-3	10	3	7	4	0	3	2		
26	-8	8	29	23	9	15	12	2	1		
27	-9	8	-29	23	-5	12	-10	1	1		
28	4	2	8	-4	6	1	3	2			
29	6	0	-6	-0	-7	1	-3	0			
30	1	12	11	15	5	19	1	13			
31	2	10	-11	15	7	18	-0	14			
32	1	2	6	4	3	1	1				
33	-1	2	3	1	1	3	0				
34	15	4	11	4	15	1	3				
35	19	-5	13	-5	17	5	2				
36	1	-1	5	4	3	1					
37	-4	-1	-4	-4	-4	-0					
38	11	-3	-2	-6	3						
39	9	0	2	-2							
40	3	0									
41	-9										
42	-11										

h	obs
k	+ cal
r	0.989
n	195

1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0	0	0	21	0	-1	0	0	0	0	0
1	0	-3	0	14	0	-3	0	5	0	0	0
2	0	18	-56	39	47	38	-38	12	-19	0	2
3	0	11	-67	43	-48	34	-47	14	-19	0	-5
4	0	4	15	33	10	-2	10	0	9	4	0
5	0	-7	15	-34	12	-5	-10	0	-3	4	3
6	0	36	-60	-27	63	14	-23	-9	-14	0	-3
7	0	19	-66	-27	65	14	-23	-10	-12	0	-5
8	0	4	24	17	24	3	1	0	4	3	2
9	0	7	-14	18	-29	6	-3	0	-4	-3	-1
10	0	-66	4	-49	-29	-36	7	-9	6	3	2
11	0	-90	8	-49	-29	-36	15	-5	9	2	3
12	0	3	16	10	26	-2	0	0	0	4	
13	0	-4	8	12	21	-5	0	-2	-2	-2	
14	0	44	27	2	36	0	18	-4	14	0	
15	0	51	35	5	40	0	18	-4	13	1	
16	0	9	4	16	7	1	2	0	0	0	
17	0	4	-10	-13	10	-2	4	-2	1	1	
18	0	49	12	43	10	17	9	-2	0	0	
19	0	58	16	45	6	-17	9	-2	0	0	
20	0	8	0	12	2	0	0	0	3	3	
21	0	6	-1	13	5	-2	6	2	3	3	
22	0	13	11	4	11	9	13	3	9	-13	
23	0	-13	-10	7	-6	11	-23	5	-13	0	
24	0	3	4	9	5	2	0	0	0	0	
25	0	-1	8	-11	9	-3	-2	5	2	-1	
26	0	39	8	30	12	9	5	2	2	2	
27	0	-43	-12	-34	-14	-9	-2	0	0	0	
28	0	2	0	2	-6	0	0	0	0	0	
29	0	-4	-2	2	-8	-1	-1	-1	-1	-1	
30	0	23	0	8	5	5	2	2	2	2	
31	0	-18	-1	-6	5	-7	-8	-8	-8	-8	
32	0	-5	-1	0	4	0	1	-3	-3	-3	
33	0	29	-7	8	9	4	4	4	4	4	
34	0	29	-8	12	-11	2					
35	0	4	0	0							
36	0	5	-1	0							
37	0	10	-3	6							
38	0	0	0	0							
39	0	0	0	0							
40	0	2	2								
41	0	-4	4								
42	0	0									

r 0.967  
n 160

2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	188	0	108	0	12	0	17	0	-13	0	0
1	186	0	145	0	5	0	7	0	-15	0	1
2	20	7	12	-15	5	0	16	-3	0	1	-1
3	19	9	58	-10	-9	10	14	-3	12	0	0
4	-37	11	54	-11	-10	-21	11	-22	-5	-15	0
5	65	14	0	6	0	5	0	3	0	0	1
6	-37	9	2	7	1	5	-0	1	1	1	-1
7	114	0	70	19	42	5	5	18	0	0	5
8	-140	0	-67	26	-54	-9	5	-18	-1	-4	5
9	40	0	6	0	8	0	0	0	0	0	0
10	40	2	-6	3	-11	3	-1	1	2	-0	0
11	72	12	11	11	33	15	6	25	-4	7	0
12	-70	12	-9	7	-25	24	9	25	-5	8	0
13	24	0	5	4	0	0	0	9	2	0	0
14	-29	3	-5	-7	-4	-2	-0	1	3	-1	0
15	3	0	44	12	16	17	19	13	2	2	0
16	-4	-1	57	19	16	23	20	17	-2	8	0
17	4	0	0	5	0	0	0	5	1	0	0
18	5	0	0	11	3	-4	2	-8	-6	0	0
19	32	-12	35	-22	-2	-29	15	13	-0		
20	30	-15	38	-33	-2	-27	10	-14	-2		
21	9	0	0	5	0	0	0	3	0		
22	-0	2	-1	-8	3	0	2	3	-0		
23	9	12	13	17	10	17	4	8	4		
24	-6	-7	13	-21	-17	-20	-4	-12	-5		
25	9	-8	5	2	4	0	0	3	0		
26	-5	-6	-4	-4	-4	0	-2	-1			
27	-31	5	20	21	19	13	0	3			
28	-37	5	-19	25	-22	13	-1	3			
29	8	0	0	4	-3	4	2	2			
30	14	2	1	4	-3	4	2	2			
31	-8	6	4	10	1	9	4				
32	-8	6	6	-9	-2	11	6				
33	-0	0	3	0	3	0	0				
34	-0	1	-3	0	-3	1	-0				
35	8	2	14	0	7	0					
36	7	-3	20	-1	6	-0					
37	1	0	0	1	0						
38	2	0	0	4	1						
39	2	0	2	4	3						
40	0	-2	2	-6							
41	0	1	0								
42	1										

r 0.972  
n 189

	3	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0		0	-46	0	-4	0	0	0	0	0	0
1		0	-48	0	-12	0	-10	0	4	0	0
2		0	28	-46	38	20	-22	21	10	14	0
3		0	22	-26	40	20	-29	-26	11	-10	3
4		0	39	7	0	6	0	9	-6	0	0
5		0	33	2	-2	2	3	-16	-1	-6	0
6		0	21	57	30	48	9	21	8	14	0
7		0	-29	-57	-30	-64	-16	-30	-8	-15	0
8		0	16	9	0	5	0	6	5	0	0
9		0	-15	5	2	-5	1	8	-0	2	2
10		0	39	13	18	12	17	11	12	6	0
11		0	-36	-10	-18	17	-23	16	-5	9	0
12		0	-4	-7	3	0	3	5	0	0	0
13		0	13	28	-7	38	6	18	0	10	0
14		0	10	31	-13	37	-5	19	-2	12	0
15		0	19	10	0	0	0	5	0	0	0
16		0	16	2	-1	3	1	13	-2	5	0
17		0	52	5	37	-4	16	0	4	0	0
18		0	64	5	47	-4	18	0	1	-4	0
19		0	19	-4	0	0	5	0	0	0	0
20		0	-13	-5	0	-2	-5	0	1		
21		0	6	0	4	0	6	7	7	6	0
22		0	13	0	3	0	7	-12	7	-7	0
23		0	9	4	0	4	1	4	0	3	0
24		0	15	6	0	6	1	-2	-1	-1	0
25		0	33	10	24	11	12	5	0	0	0
26		0	-40	-15	-31	-19	-8	-8	0	0	0
27		0	5	3	5	0	1	0	3	0	0
28		0	-13	1	-5	-3	-1	1	2	0	0
29		0	-4	2	-3	7	3	2	-1	0	0
30		0	0	-4	-2	8	-4	9	-1	0	0
31		0	0	0	-4	0	2	-4	5	0	0
32		0	16	4	7	7	1	0	0	0	0
33		0	19	6	6	8	2	0	0	0	0
34		0	4	2	-0	4	0	0	0	0	0
35		0	4	2	-0	2	5	0	0	0	0
36		0	14	-2	5	0	0	0	0	0	0
37		0	14	-2	7	-5	5	0	0	0	0
38		0	-3	-2	3	5	0	0	0	0	0
39		0	-3	-2	3	5	0	0	0	0	0
40		0	-8	-2	3	5	0	0	0	0	0

0943

132

4	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	140 140	0	39 40	0	26 28	0	13 11	0	-2 -2	0 0
1	13 13	7 5	7 7	-4 -4	6 6	7 10	0 1	-11 -11	-2 -3	0 2
2	30 36	0 4	7 7	-11 -12	25 23	-20 -19	-10 -7	-12 -18	4 4	-11 -13
3	-27 -27	-7 -7	-4 -4	8 8	1 1	-2 -2	0 0	-1 -1	2 2	-2 -2
4	-50 -61	9 2	-78 -84	11 15	-25 -16	0 -3	-13 -11	-15 -14	6 7	0 0
5	32 31	6 1	-1 -3	0 3	-4 -5	0 3	0 0	0 0	0 5	5 5
6	-20 -11	0 6	33 -40	0 1	3 4	14 15	-7 -7	14 16	2 3	3 3
7	-23 -25	0 4	13 -10	-1 -1	-5 -5	-6 -6	0 -1	5 1	2 3	2 3
8	37 40	8 1	19 18	14 17	37 33	17 21	4 4	10 15	3 3	3 3
9	7 8	-1 0	3 0	5 4	-4 -5	1 -1	-7 -7	-1 -1	0 0	0 0
10	39 46	10 -11	12 4	-20 -25	16 12	15 22	0 -2	10 -11	2 3	2 3
11	-1 0	0 3	0 -1	0 -4	0 2	0 2	0 1	0 4	-1 -1	0 0
12	10 10	6 -4	0 -5	17 -17	0 1	-15 -10	-10 -10	9 9	2 2	2 2
13	-9 -5	-5 -5	0 3	0 -5	0 3	-4 -4	0 -1	0 -2	0 0	0 0
14	14 -18	8 7	-27 -29	18 19	-8 -8	11 11	-7 -7	0 0	0 0	0 0
15	10 12	0 2	0 3	0 4	-1 -1	4 4	-1 -1	0 0	0 0	0 0
16	6 4	3 4	-3 -3	6 6	5 6	6 7	7 7	7 7	7 7	7 7
17	8 -8	0 1	0 -4	0 0	0 -2	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
18	13 12	0 -1	9 8	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
19	0 0	0 0	0 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
20	3 4	2 2	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0

$r$  0.982  
 $n$  165

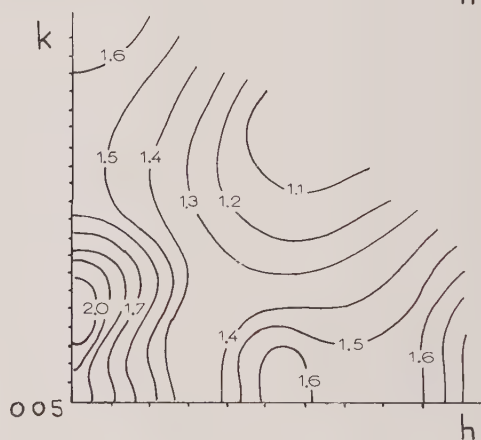
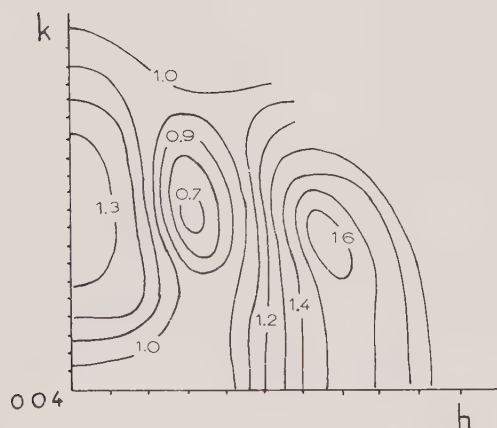
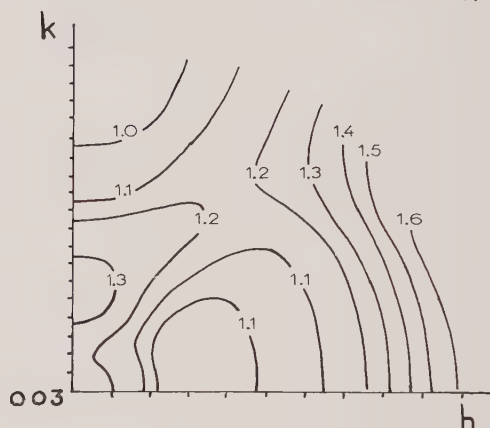
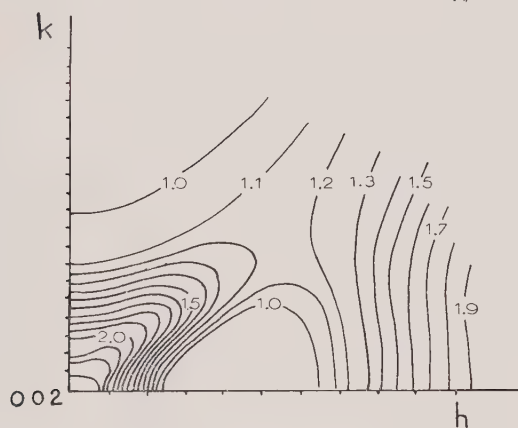
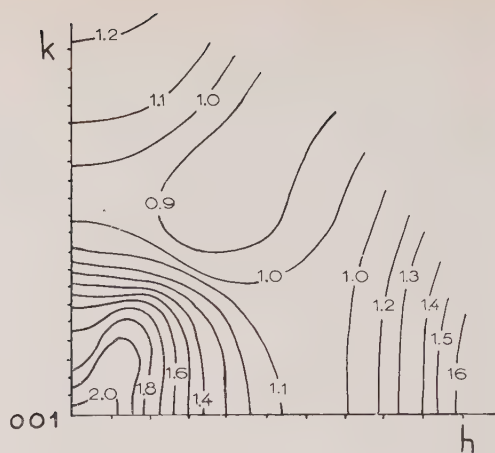
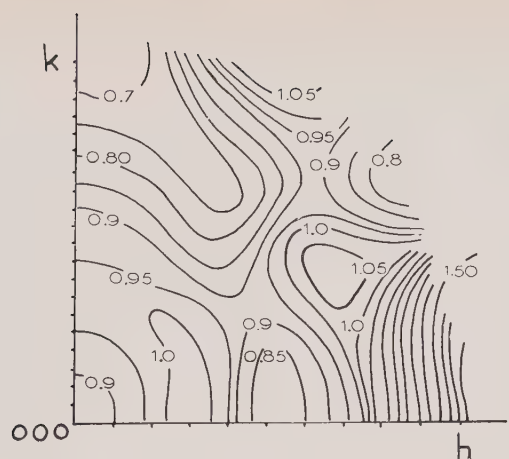
5	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0 0	-18 -10	0 0	0 3	0 0	-7 -3	0 0	4 3	0 0	0 1
1	0 0	16 12	-17 -23	21 24	19 -22	18 19	-22 -24	9 8	-11 -10	0 6
2	0 0	11 5	0 4	-8 -8	0 3	0 -1	-6 -7	0 0	3 -2	0 2
3	0 0	9 -4	23 -30	-13 -12	27 -36	12 -9	-21 -17	-6 -6	10 -8	0 0
4	0 0	0 -1	0 -2	6 5	-7 -10	5 2	0 1	0 5	0 -1	0 0
5	0 0	32 -38	0 5	23 -23	14 10	-15 -18	8 0	-6 -3	4 6	0 0
6	0 0	0 -2	0 21	6 5	7 6	0 2	-3 -1	0 0	0 0	0 0
7	0 0	2 2	18 18	0 -1	20 24	0 -1	11 12	0 -2	5 7	0 1
8	0 0	5 5	0 -2	0 -4	0 -2	0 0	4 5	-4 -1	1 1	0 0
9	0 0	43 37	8 6	24 29	0 11	3 10	3 3	0 1	0 0	0 0
10	0 0	0 -1	0 -1	4 4	1 -2	0 2	0 1	0 0	0 0	0 0
11	0 0	9 -6	5 -4	4 4	-5 -5	6 6	-11 -11	3 3	0 0	0 0
12	0 0	4 3	0 4	5 4	-4 -5	4 -1	0 -1	0 0	0 0	0 0
13	0 0	24 -26	8 -8	17 -20	-10 -10	-5 -5	-3 -3	0 0	0 0	0 0
14	0 0	5 -5	0 0	-1 -1	-3 -3	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
15	0 0	8 -7	0 0	4 -2	5 4	3 -4	0 0	0 0	0 0	0 0
16	0 0	0 -2	0 -1	0 1	0 0	0 0	0 1	0 0	0 0	0 0
17	0 0	11 14	4 4	7 6	3 6	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
18	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
19	0 0	4 8	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0

$r$  0.960  
 $n$  150

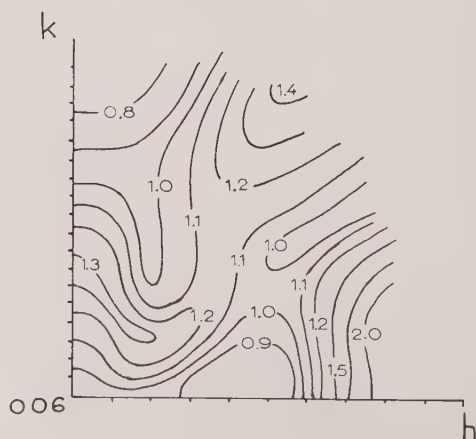
6	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	74 74	0 0	67 62	0 0	11 11	0 0	9 5	0 0	-2 -1
1	2 2	-1 -1	-5 -1	-7 -12	4 1	-5 -3	0 0	0 -1	0 0
2	-10 -20	0 3	8 12	-3 -4	-4 -8	-6 -9	9 5	-7 -9	0 0
3	6 -1	0 0	6 8	5 7	4 4	4 7	0 0	0 3	-1 -1
4	-38 -50	-3 -3	19 24	-5 -0	-20 -22	-7 -11	0 3	-6 -12	0 0
5	4 1	0 0	10 -12	0 0	9 -9	0 0	-1 -1	0 0	0 0
6	29 -26	6 7	-7 -6	10 11	-15 -12	11 18	9 3	12 15	0 0
7	4 0	0 1	4 6	-4 -4	0 3	-3 -3	3 1	-1 -1	0 0
8	-5 -2	0 -1	22 18	7 6	7 6	7 7	9 9	3 3	0 0
9	-5 -4	0 0	4 -5	7 8	-1 -1	2 0	0 0	-2 -2	0 0
10	26 25	-6 -6	23 24	13 13	6 3	-11 -11	9 4	4 5	0 0
11	0 2	0 -1	0 1	-4 -4	0 2	-4 -4	2 1	0 0	0 0
12	13 -14	-3 -3	-1 -1	-10 -10	-11 -11	-9 -9	-3 -3	0 0	0 0
13	1 -1	0 -2	3 4	-9 -9	3 3	1 1	0 0	0 0	0 0
14	-12 -13	3 3	-6 -6	10 10	-9 -9	0 0	0 0	0 0	0 0
15	0 3	0 0	-2 -2	0 0	-3 -3	0 0	0 0	0 0	0 0
16	-3 -5	2 4	0 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
17	-1 0	0 1	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0

l	h
k	obs ± cal
$r$	0.978
$n$	108





Cartes de fluctuation du coefficient de proportionnalité entre le facteur de structure calculé et observé pour chaque point des plans *ool* de l'espace réciproque.



## Épitaxie et adsorption réciproque de l'urée et $\text{NH}_4\text{Cl}$

PAR A. RIMSKY,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

**Sommaire.** — La structure du cristal mixte  $\text{ClNH}_4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  permet d'interpréter l'action réciproque entre l'urée et le chlorure d'ammonium décrite par Bunn.

Cet auteur a montré le rôle de compagnon de cristallisation réciproque de ces deux corps.

Nous savons depuis que pour obtenir des cubes de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  par sursaturation d'une solution, il suffit d'introduire comme impureté ou comme compagnon de cristallisation à cette dernière, une faible concentration d'urée.

Cette action morphologique ne peut être interprétée que par l'adsorption de l'urée sur la face du cube de  $\text{ClNH}_4$ . Bunn interprète cette adsorption comme une épitaxie de l'urée sur  $\text{ClNH}_4$ . L'action réciproque de  $\text{ClNH}_4$  sur la croissance des cristaux d'urée reçoit une interprétation identique.

Nous montrons que, dans le cas de l'adsorption ou de l'épitaxie, la couche de transition entre les deux cristaux A et B ou d'un cristal A adsorbant le cristal B à la solution mère, doit présenter la configuration moléculaire la plus stable, c'est-à-dire la structure du cristal mixte A et B, si ce cristal peut exister.

C'est-à-dire que l'interprétation réticulaire de Bunn n'est pas suffisante. Cette action réciproque doit être liée à l'existence d'une couche de passage constituée par un édifice bien défini, le cristal mixte.

Nous proposons alors de dire qu'il y a syntaxie à l'échelle de la maille.

### DÉFINITION D'UNE SYNTAXIE

On sait que les impuretés ajoutées aux eaux mères modifient le faciès des cristaux. Il est connu aussi que toute impureté qui modifie le faciès d'un cristal favorise la croissance de monocristaux bien formés.

Bunn a montré que le faciès de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est modifié par l'urée, réciproquement  $\text{NH}_4\text{Cl}$  modifie le faciès des cristaux d'urée. Le changement de faciès est dû à une adsorption de l'impureté sur la surface du cristal. Cette adsorption s'effectue seulement sur certaines faces; la vitesse de croissance de ces faces est fortement diminuée et ce sont ces dernières qui prédominent sur le cristal.

Cette adsorption spécifique est orientée au sens structural, ce qui permet à Bunn de dresser un parallèle entre adsorption, épitaxie et cristal mixte.

Pour lui, un changement de faciès ne se produit que si les deux substances sont susceptibles de former un cristal mixte. L'étude et la connaissance du composé cristallin mixte que nous avons étudié apporte en ce domaine des éclaircissements et permet de compléter les interprétations de Bunn.

### Action morphologique réciproque de $\text{NH}_4\text{Cl}$ et de l'urée.

#### *Action de l'urée sur la croissance des cristaux de $\text{NH}_4\text{Cl}$ .*

$\text{NH}_4\text{Cl}$  dissous dans de l'eau pure donne, par sursaturation, naissance à des cristaux dendritiques allongés suivant l'axe quaternaire, et présentent aux extrémités les faces du dodécaèdre rhomboïdal. En opérant à sursaturation

faible, ou par sublimation, on obtient des dodécaèdres rhomboïdaux isolés sans caractère dentritique (Kern).

La structure de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est cubique simple, avec l'atome de chlore en 0 0 0 et l'ammonium au centre de la maille élémentaire en  $1/2, 1/2, 1/2$ . Les faces du dodécaèdre rhomboïdal  $\{110\}$  sont du type F et contiennent les chaînes linéaires  $\text{Cl} - \text{NH}_4$  — (théorie des P B C de Hartman).

Ce sont ces faces qui sont les seules stables en milieu pur et à faible sursaturation. Aux fortes sursaturations Kern a montré que la forme du cube devient stable par solvation de ces faces.

Par l'introduction d'urée dans la solution mère de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , on favorise la formation de cristaux affectant la forme du cube  $\{100\}$  qui, en milieu pur, est du type K, donc essentiellement instable, se stabilise par adsorption spécifique de l'urée sur ces faces (Hartman, Stranski).

#### Action de $\text{NH}_4\text{Cl}$ sur la croissance des cristaux d'urée.

Réciproquement, on assiste à une modification de faciès des cristaux d'urée avec comme impureté dans la solution mère, du  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Lorsque l'urée cristallise par sursaturation d'une solution aqueuse ou alcoolique, il se forme des cristaux aciculaires avec  $[001]$  comme axe d'allongement en association avec les faces du prisme  $\{110\}$  et du sphénoèdre  $1/2 \{111\}$ .

Si l'on introduit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  comme impureté dans la solution, et ceci en forte concentration, apparaissent sur les cristaux d'urée le pinacoïde basal  $\{001\}$  et avec, quelquefois, la disparition totale des faces du sphénoèdre  $1/2 \{111\}$ . La forme  $\{001\}$  de l'urée est instable en milieu pur (face du type K), mais celle-ci se stabilise par adsorption de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , présent dans la solution.

Ces expériences ont permis à Bunn d'affirmer que l'urée est adsorbée dans le premier cas sur les faces du cube  $\{100\}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et que  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est fixé sur le pinacoïde  $\{001\}$  du cristal d'urée dans le second cas.

#### Épitaxie réciproque de $\text{NH}_4\text{Cl}$ et de l'urée.

L'épitaxie des cristaux d'urée sur une face du cube de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  s'obtient de la manière suivante : sur des cubes de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  placés sur une lame de verre, on verse une solution chaude concentrée d'urée, dans un mélange à parties égales de benzène et d'alcool. Le tout est rapidement recouvert d'une lamelle couvre-objet et

examiné au microscope (Bunn). Les caractères de cette épitaxie sont (fig. 1) :

	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Urée
Plan d'accolement.....	$\{100\}$	et $\{001\}$
Rangées communes.....	$\left\{ \begin{array}{l} [100] \\ [100] \end{array} \right\}$	et $\left\{ \begin{array}{l} [101] \\ [110] \end{array} \right\}$

L'épitaxie de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sur l'urée est difficile à réaliser et n'a pas été observée de façon positive. Mais ce résultat négatif est certainement imputable aux conditions expérimentales.

Il restait à Bunn, pour confirmer son hypothèse, à mettre en évidence l'existence d'un cristal mixte. Il semble que Bunn, n'a pas tenté de faire cristalliser le complexe  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Nous avons prouvé que ce composé mixte existe et nous allons montrer comment la connaissance de sa structure peut nous informer sur l'action réciproque de ces deux corps.

#### Interprétation structurale de l'action réciproque.

A l'aide de la structure du cristal mixte  $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  on peut :

- 1) Trouver l'interprétation plausible de l'épitaxie réciproque ;
- 2) Donner le mécanisme de l'adsorption lors de l'action du compagnon de cristallisation.

Soit un cristal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , qui croît dans une solution pure et considérons une face  $\{100\}$ . Cette face est limitée soit par des atomes de chlore, soit par des ammoniums.

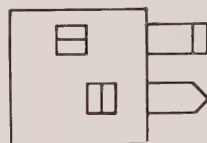


FIG. 1. — Épitaxie de l'urée sur le chlorure d'ammonium.

Stranski a montré théoriquement que la forme  $\{100\}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ne pourrait se trouver dans un état stable que si l'occupation de celle-ci est incomplète, c'est-à-dire qu'il manque un atome sur deux. Cette structure superficielle est appelée « vergrößerung » par Stranski. L'exemple traité est  $\{111\}$  de  $\text{NaCl}$ , mais cette face joue le même rôle, du point de vue énergétique que  $\{100\}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ; il s'agit d'une face du type K de la théorie de Hartman.

a) Supposons la face  $\{100\}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  limitée par des atomes de Cl (cas A de la figure 1). En

ajoutant une faible quantité d'urée à la solution mère, les molécules d'urée se fixent dans les sites laissés vacants par les chlores.

La face  $\{100\}$  ainsi modifiée devient plus stable, il y a donc modification du faciès (fig. 3).

L'urée remplace l'atome de chlore absent en lui substituant son atome d'oxygène. Les fonctions  $\text{NH}_2$  viennent se hérissier à la surface du cristal et se lient aux chlores voisins.

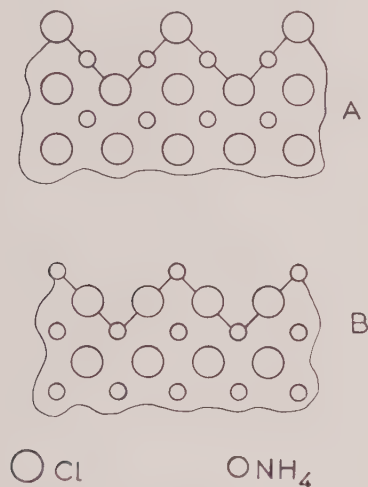


FIG. 2. — Face du cube  $\text{NH}_4\text{Cl}$  limitée par le chlore (a) ou par  $\text{NH}_4$  (b).

Si les molécules d'urée se trouvent être toutes parallèles entre elles, on voit que l'édifice superficiel ainsi formé présente déjà l'arrangement structural du cristal mixte  $\text{ClNH}_4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

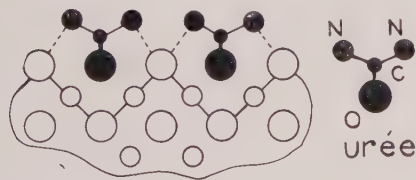


FIG. 3. — Adsorption de l'urée sur une face  $\{100\}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , limitée par l'ion  $\text{Cl}$ .

b) Supposons que la face  $\{100\}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , cette fois, soit limitée par des ammoniums (fig. 2, B). Admettons que l'urée se présente avec les fonctions  $\text{NH}_2$  dirigées vers le cristal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (fig. 3, cas A).

Il est raisonnable d'admettre que les fonctions

$\text{NH}_2$  d'une molécule d'urée combleront les sites laissés vacants par l'ammonium à la surface. Ces fonctions amines se lient avec les atomes de Chlore, normalement par une liaison « hydrogène » de 3,2 à 3,3 Å.

Il apparaît dans ce cas deux voisins ammonium, la distance  $\text{NH}_4 \dots \text{NH}_2$  est alors inférieure à 3 Å. Cette proximité est gênante, elle n'existe d'ailleurs pas dans la structure du cristal mixte, sauf pour une distance de 3,4 Å au moins. Il y a donc *empêchement stérique*.

Envisageons que l'urée se présente avec l'atome d'oxygène dirigé vers le cristal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (cas B de la figure 4). L'oxygène de l'urée prend la place d'un site chlore laissé vacant.

Une liaison  $\text{O} \dots \text{NH}_4$  se réalise, mais elle est la seule possible. Il apparaît des lacunes qui peuvent admettre un groupement  $\text{Cl} - \text{NH}_4$ .

L'apport de ce groupement complémentaire nous ramène au cas stable envisagé en premier lieu.

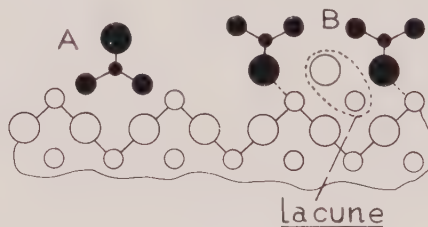


FIG. 4. — Adsorption de l'urée sur une face  $\{100\}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , limitée par l'ion  $\text{NH}_4$ . Présence d'une lacune.

Si ce complément de la couche de transition ne se produit pas, les probabilités de l'arrangement lacunaire sont très faibles du point de vue thermodynamique.

L'urée étant adsorbée sur la face  $\{100\}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , trois possibilités se présentent :

— La solution mère renferme une forte concentration de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et une faible quantité d'urée. Il y a adsorption de l'urée dans les sites vacants laissés par les chlores, comme nous l'avons vu précédemment, au cours de la croissance du cristal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  les ions  $\text{Cl}^-$  chassent l'urée pour se substituer à elle. Nous avons croissance d'un cristal de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , mais dont le faciès est modifié pour donner le cube  $\{100\}$ .

— Ou bien la solution mère est saturée en  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et en urée. Il y a apport continu des deux constituants, et croissance d'un cristal mixte en épitaxie sur  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Les caractères de cette croissance syntaxique sont résumés ci-dessous.



	NH <sub>4</sub> Cl	Cristal mixte
Plan d'accolement respectif. . . .	{100}	{010}
Rangées communes	[100] [010]	et [100] et [001]
	[100] [010]	et [001] et [100]

Nous retrouvons deux possibilités d'orientation du mixte sur le cristal de NH<sub>4</sub>Cl, mais ces deux positions sont équivalentes, la couche de transition ayant la symétrie du cristal le plus symétrique (NH<sub>4</sub>Cl).

— Enfin, si les molécules d'urée sont seules disponibles dans la solution mère, l'oxygène de l'urée occupe les sites vacants du chlore et constitue ainsi la couche de transition ayant pour motif le cristal mixte. L'apport d'urée étant le seul possible, il se forme sur la couche de transition un cristal d'urée. Il y a épitaxie de l'urée sur la face {100} de NH<sub>4</sub>Cl avec les caractères suivants :

	NH <sub>4</sub> Cl	Urée
Plan d'accolement respectif. . . .	{100} et	{001}
Rangées communes. . . . .	[100] et	[110]
	[100] ou	[110]

Ce sont les mêmes caractères que ceux de l'épithaxie expérimentale.

Rappelons qu'il y a impossibilité de concevoir la formation du motif du cristal mixte en considérant le cristal de NH<sub>4</sub>Cl limité par NH<sub>4</sub> sur la face {100} par simple apport d'urée.

L'épithaxie réciproque de NH<sub>4</sub>Cl sur l'urée pourrait s'expliquer en effectuant le même raisonnement.

Si la face terminale {001} de l'urée, qui est du type K, se trouve limitée par les fonctions C—O,

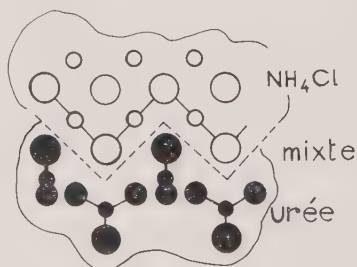


FIG. 5. — Adsorption de NH<sub>4</sub>Cl sur une face {001} de l'urée, cette dernière limitée par l'atome d'oxygène.

la formation du motif du cristal mixte se fait sans difficulté par simple apport de NH<sub>4</sub>Cl (fig. 5).

Quand cette face {001} de l'urée est limitée par des fonctions NH<sub>2</sub>, on ne peut pas trouver un arrangement complet de la couche de transition par simple apport de NH<sub>4</sub>Cl. Il faut envisager le complément de la couche de transition par une molécule d'urée pour assurer la compacité (fig. 6). Cette dernière condition rend peu probable cette possibilité.

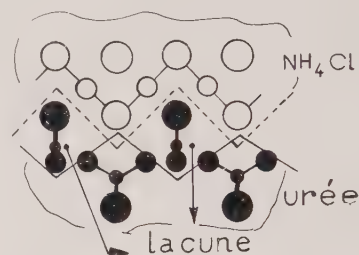


FIG. 6. — Adsorption de NH<sub>4</sub>Cl sur une face {001} de l'urée, celle-ci étant limitée par les fonctions NH<sub>2</sub>. Présence d'une lacune.

#### Remarque à propos de l'interprétation de Bunn.

Bunn a considéré la face {100} de NH<sub>4</sub>Cl complète et il a superposé un cristal d'urée convenablement orienté, en remarquant l'analogie des paramètres absolus des deux édifices.

Mais, en raisonnant de telle sorte, il laisse des lacunes structurales dont le seul point de vue réticulaire ne tient pas compte.

Par contre, du point de vue énergétique, si les lacunes ne sont pas comblées, cette couche incomplète a peu de chance de se réaliser (fig. 4 B).

Le cristal mixte étant l'édifice le plus stable que l'on puisse construire dans la couche de passage, parmi toutes les autres constructions possibles, c'est cet édifice que l'on rencontrera avec la probabilité la plus grande.

#### CONCLUSION

Notre étude de la structure du cristal mixte NH<sub>4</sub>Cl, CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> permet de donner une interprétation satisfaisante de l'adsorption réciproque de l'urée et de NH<sub>4</sub>Cl, ainsi que de l'épithaxie réciproque de ces deux espèces.

Un résultat certain, c'est que dans le cas de l'adsorption ou de l'épitaxie, la couche de transition entre le cristal et la solution, ou du cristal A au cristal B doit présenter la configuration moléculaire la plus stable, c'est-à-dire la configuration structurale du cristal mixte des espèces A et B. Si ce cristal n'est pas connu, il sera utile de s'assurer de sa non-existence.

En effet, nous avons démontré l'existence de l'édifice mixte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , urée. Nous en concluons que l'action épitaxique réciproque et de croissance, signalée par Bunn pour ces deux espèces ne se justifie pas simplement par la concordance

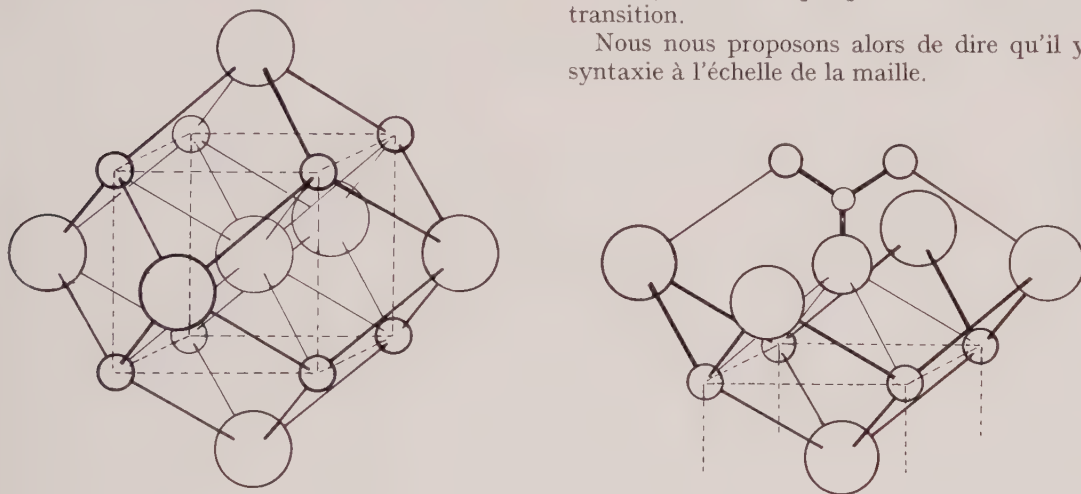
de deux mailles planes des compagnons de cristallisation.

Cette action réciproque doit être liée à l'existence d'une couche de passage constituée par le cristal mixte. L'interprétation réticulaire de Bunn se trouve ainsi complétée.

Plus généralement, l'épitaxie réciproque de deux espèces A et B qui peuvent habituellement croître, en tant qu'espèces définies, dans des conditions physico-chimiques très voisines, peut être soumise à cette même règle.

Si l'on peut isoler ce mixte en cristaux uniques (exemple actuel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , urée), l'étude de sa structure explicitera ce que peut être la couche de transition.

Nous nous proposons alors de dire qu'il y a syntaxie à l'échelle de la maille.



Action de l'urée sur la croissance des cristaux de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

HARTMAN, P. (1958). — *Acta Cryst.*, **11**, n° 7, 459.

KERN, R. (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, **78**, 461.

KLEBER, W. (1958, a). — *Fortschr. Mineral.*, Dtsch., **36**, n° 1, 38.

KLEBER, W. (1958, b). — *Elektrochem. Ber. Bundesgesellschaft. phys. Chem.*, Dtsch., **62**, n° 5-587.

BUNN, C. W. (1933). — *Proc. r. Soc.*, Sér. A, G. B., **141**, 567.

## Structure d' $\text{U}_4\text{O}_9$

PAR B. BELBOCH, C. PIEKARSKI, P. PERIO,  
Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

**Sommaire.** — La structure d' $\text{U}_4\text{O}_9$  a été déterminée par des diagrammes de rayons X sur poudres et monocristaux. Le groupe d'espace est  $I \bar{4} 3 d$  avec  $a = 4 a_0 = 21,73 \text{ \AA}$ .

L'existence de «  $\text{UO}_2 \beta$  » a été établie par Alberman et Anderson (1949) et sa composition exacte,  $\text{UO}_{2,25} = \text{U}_4\text{O}_9$ , par Hering et Perio (1953). Sa densité, confirmée par nos dernières mesures sur des échantillons de haute pureté, soit  $\rho = 11,2$ , montre sans ambiguïté possible que l'oxygène supplémentaire est en position interstitielle dans le réseau c. f. c., type fluorine de  $\text{UO}_2\alpha$ .

La pseudo-maille est rigoureusement isométrique dans tout le domaine de température exploré, soit de  $-180^\circ \text{C}$  à  $+300^\circ \text{C}$ , avec un paramètre  $a_0 = 5,443 \text{ \AA}$  à  $25^\circ \text{C}$ , donc très voisin de celui de  $\text{UO}_2$  (fig. 1).

pendant 48 heures, soit par oxydation ménagée directe entre  $1000$  et  $1100^\circ \text{C}$  sous la pression d'équilibre du mélange  $\text{U}_4\text{O}_9 + \text{UO}_{2,60}$ , en enceintes préalablement évacuées et scellées. Les monocristaux ont été obtenus à partir de monocristaux d' $\text{UO}_2$  de quelques  $0,1 \text{ mm}$  par la seconde méthode qui évite leur fragmentation.

Des diagrammes de Laüé en retour obtenus avec une anticathode de Cu sous  $30 \text{ Kv}$  ont mis en évidence l'existence d'axes ternaires et quaternaires compatibles seulement avec la symétrie cubique. Celle-ci est confirmée par les diagrammes de Debye-Scherrer obtenus avec un diffractomètre Philips équipé d'un histogramme

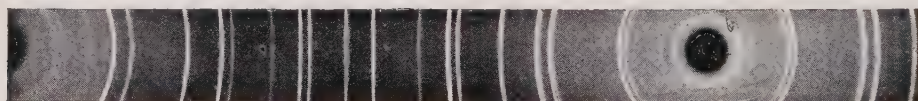


FIG. 1. — Diagramme Debye-Scherrer de  $\text{U}_4\text{O}_9$ . Chambre de  $360 \text{ mm}$ .  $\text{CuK}\alpha 1\alpha 2$ .

La position précise de l'oxygène supplémentaire n'avait pas pu être déterminée jusqu'ici. La maille cubique primitive proposée par Hering et Perio correspondant à l'insertion ordonnée d'un oxygène dans chaque maille élémentaire en position  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  a été infirmée par diffraction de neutrons.

Nous avons repris cette structure par rayons X sur poudres et monocristaux. Les échantillons de poudre ont été obtenus soit par oxydation à basse température suivie de recuits prolongés d'homogénéisation à température croissante et d'un traitement de recristallisation à  $1100^\circ \text{C}$

automatique permettant l'exploration du spectre de  $10$  à  $160^\circ (2\theta)$  par incréments de  $0,02^\circ$  et avec une précision statistique constante  $2\sigma = 1/100$  (40 000 photons en chaque point).

Le paramètre déterminé par Debye-Scherrer et cristal tournant autour des axes  $[100]$  et  $[110]$  est  $a = 4 a_0 = 21,73 \text{ \AA}$ . La maille comporte donc 256 atomes d'U, 512 oxygènes normaux et 64 oxygènes supplémentaires distribués dans les 256 positions interstitielles de l'empilement de  $4 \times 4 \times 4$  mailles élémentaires.

Les extinctions déterminées sur le diagramme de poudre (tableau 1) et les diagrammes de Weissenberg en équi-inclinaison (strates équa-

toriales et deux premières strates fondamentales et de surstructure pour les orientations [100] et [110]) correspondent au groupe centré  $I \bar{4} 3 d$ .

TABLEAU I.

$h$	$k$	$l$	$F^2$	$h$	$k$	$l$	$F^2$	$h$	$k$	$l$	$F^2$
13	13	13	190	14	14	14	190	15	15	15	190
14	14	14	190	15	15	15	190	16	16	16	190
15	15	15	190	16	16	16	190	17	17	17	190
16	16	16	190	17	17	17	190	18	18	18	190
17	17	17	190	18	18	18	190	19	19	19	190
18	18	18	190	19	19	19	190	20	20	20	190
19	19	19	190	20	20	20	190	21	21	21	190
20	20	20	190	21	21	21	190	22	22	22	190
21	21	21	190	22	22	22	190	23	23	23	190
22	22	22	190	23	23	23	190	24	24	24	190
23	23	23	190	24	24	24	190	25	25	25	190
24	24	24	190	25	25	25	190	26	26	26	190
25	25	25	190	26	26	26	190	27	27	27	190
26	26	26	190	27	27	27	190	28	28	28	190
27	27	27	190	28	28	28	190	29	29	29	190
28	28	28	190	29	29	29	190	30	30	30	190
29	29	29	190	30	30	30	190	31	31	31	190
30	30	30	190	31	31	31	190	32	32	32	190
31	31	31	190	32	32	32	190	33	33	33	190
32	32	32	190	33	33	33	190	34	34	34	190
33	33	33	190	34	34	34	190	35	35	35	190
34	34	34	190	35	35	35	190	36	36	36	190
35	35	35	190	36	36	36	190	37	37	37	190
36	36	36	190	37	37	37	190	38	38	38	190
37	37	37	190	38	38	38	190	39	39	39	190
38	38	38	190	39	39	39	190	40	40	40	190
39	39	39	190	40	40	40	190	41	41	41	190
40	40	40	190	41	41	41	190	42	42	42	190
41	41	41	190	42	42	42	190	43	43	43	190
42	42	42	190	43	43	43	190	44	44	44	190
43	43	43	190	44	44	44	190	45	45	45	190
44	44	44	190	45	45	45	190	46	46	46	190
45	45	45	190	46	46	46	190	47	47	47	190
46	46	46	190	47	47	47	190	48	48	48	190
47	47	47	190	48	48	48	190	49	49	49	190
48	48	48	190	49	49	49	190	50	50	50	190
49	49	49	190	50	50	50	190	51	51	51	190
50	50	50	190	51	51	51	190	52	52	52	190
51	51	51	190	52	52	52	190	53	53	53	190
52	52	52	190	53	53	53	190	54	54	54	190
53	53	53	190	54	54	54	190	55	55	55	190
54	54	54	190	55	55	55	190	56	56	56	190
55	55	55	190	56	56	56	190	57	57	57	190
56	56	56	190	57	57	57	190	58	58	58	190
57	57	57	190	58	58	58	190	59	59	59	190
58	58	58	190	59	59	59	190	60	60	60	190
59	59	59	190	60	60	60	190	61	61	61	190
60	60	60	190	61	61	61	190	62	62	62	190
61	61	61	190	62	62	62	190	63	63	63	190
62	62	62	190	63	63	63	190	64	64	64	190
63	63	63	190	64	64	64	190	65	65	65	190
64	64	64	190	65	65	65	190	66	66	66	190
65	65	65	190	66	66	66	190	67	67	67	190
66	66	66	190	67	67	67	190	68	68	68	190
67	67	67	190	68	68	68	190	69	69	69	190
68	68	68	190	69	69	69	190	70	70	70	190
69	69	69	190	70	70	70	190	71	71	71	190
70	70	70	190	71	71	71	190	72	72	72	190
71	71	71	190	72	72	72	190	73	73	73	190
72	72	72	190	73	73	73	190	74	74	74	190
73	73	73	190	74	74	74	190	75	75	75	190
74	74	74	190	75	75	75	190	76	76	76	190
75	75	75	190	76	76	76	190	77	77	77	190
76	76	76	190	77	77	77	190	78	78	78	190
77	77	77	190	78	78	78	190	79	79	79	190
78	78	78	190	79	79	79	190	80	80	80	190
79	79	79	190	80	80	80	190	81	81	81	190
80	80	80	190	81	81	81	190	82	82	82	190
81	81	81	190	82	82	82	190	83	83	83	190
82	82	82	190	83	83	83	190	84	84	84	190
83	83	83	190	84	84	84	190	85	85	85	190
84	84	84	190	85	85	85	190	86	86	86	190
85	85	85	190	86	86	86	190	87	87	87	190
86	86	86	190	87	87	87	190	88	88	88	190
87	87	87	190	88	88	88	190	89	89	89	190
88	88	88	190	89	89	89	190	90	90	90	190
89	89	89	190	90	90	90	190	91	91	91	190
90	90	90	190	91	91	91	190	92	92	92	190
91	91	91	190	92	92	92	190	93	93	93	190
92	92	92	190	93	93	93	190	94	94	94	190
93	93	93	190	94	94	94	190	95	95	95	190
94	94	94	190	95	95	95	190	96	96	96	190
95	95	95	190	96	96	96	190	97	97	97	190
96	96	96	190	97	97	97	190	98	98	98	190
97	97	97	190	98	98	98	190	99	99	99	190
98	98	98	190	99	99	99	190	100	100	100	190

Liste et intensités des raies D-S. Les raies soulignées correspondent à la petite maille  $a_0 = 5,443 \text{ \AA}$ .

Outre les règles d'extinction propres au groupe on en observe un certain nombre de supplémentaires en particulier celles correspondant à la position spéciale (12 a). Ceci suggère l'existence de corrélations ou de symétries liant entre elles les diverses positions de Wyckoff occupées. La position des 64 atomes supplémentaires a été déterminée en utilisant la notion de maillage méroédrique périodique à l'échelle atomique et la symbolique mise au point pour l'étude des antiphasées périodiques à 1 et 2 directions (Perio et Tournarie, 1959), dans les alliages ordonnés à longues périodes. Si l'on admet que la période 4 est imposée par l'occupation dans chaque maille successive U<sub>4</sub>O<sub>8</sub> de l'un des quatre sites interstitiels différents disponibles  $\frac{1}{2} 00, 0 \frac{1}{2} 0, 00 \frac{1}{2}$  et

$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , on trouve immédiatement qu'il existe 27 configurations possibles dans l'espace, dont seulement deux cubiques (en négligeant les solutions énantiomorphes et les changements d'origine).

Ces quatre sites se déduisant les uns des autres par les opérations d'un axe quaternaire inverse, les deux solutions peuvent se symboliser selon l'écriture déjà proposée (Perio et Tournarie, 1959) par les notations  $\bar{4}_x \bar{4}_y \bar{4}_z$  (ou  $\bar{4}_z \bar{4}_x \bar{4}_y$ )

et  $\bar{4}_x \bar{4}_y \bar{4}_z$ . Cette écriture indique la direction et la nature de l'opération qui décrit la succession des sites interstitiels occupés dans chaque maille successive sur les trois axes rectangulaires Ox, Oy, Oz pris dans cet ordre (fig. 2). Le remplissage de l'espace est ensuite obtenu par la combinaison, selon les trois directions, des translations élémentaires définies par les opérations quaternaires inverses appliquées le long des axes (celles-ci en effet ne commutent pas entre elles).

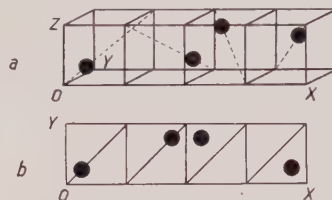


FIG. 2. — a) Succession des quatre sites interstitiels décrits par la loi  $\bar{4}_x$  suivant la direction Ox. b) Représentation symbolique (voir Perio et Tournarie).

Ces deux modèles correspondent aux groupes  $I 2_1 3$  et  $I \bar{4} 3 d$ . Du fait des extinctions seul le dernier peut être retenu. Les 64 oxygènes supplémentaires sont donc répartis entre deux groupes de Wyckoff avec les coordonnées idéales (dans la grande maille de  $21,7 \text{ \AA}$ ) :

16 (c)  $\alpha = 0,0625$

48 (d)  $u = 0,1875, v = -0,0625, w = 0,0625$

La figure 3 représente leur position dans les quatre couches successives de  $4 \times 4$  petites mailles de  $5,44 \text{ \AA}$ , l'origine étant choisie sur un atome normal d'oxygène (soit en  $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$  dans la description conventionnelle du c. f. c.).

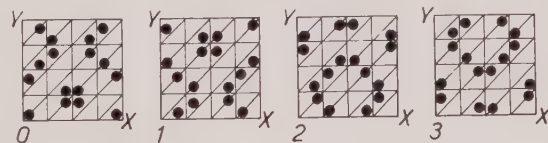


FIG. 3. — Répartition des soixante-quatre oxygènes supplémentaires dans les quatre couches successives le long de Oz, numérotées 0, 1, 2 et 3.

Ces coordonnées idéales de la structure correspondent à une distribution localement très dense d'oxygène interstitiel. Il y a en effet 12 groupements tétraédriques où les quatre positions interstitielles les plus proches sont occu-



pées. Elles auront évidemment à être modifiées légèrement dans la structure définitive. Les projections de la structure non « relaxée » sur les plans  $\{100\}$  présentent la périodicité  $a_0/2$  qui interdit toutes réflexions de surstructure  $hko$  dont de nombreuses sont en réalité observées. Le fait qu'il n'existe aucune raie de surstructure de type  $hoo$  montre qu'après relaxation les projections sur les trois axes  $Ox$ ,  $Oy$ ,  $Oz$  doivent encore conserver cette période  $a_0/2$ . Si on considère de plus que les raies observées correspondent aux extinctions de positions spéciales (12a), les déplacements ne doivent présenter qu'un degré de liberté et on trouve immédiatement :

$$- \Delta u = \Delta v = \Delta w = - \Delta \alpha = \varepsilon$$

La programmation sur machine électronique du calcul numérique de ce paramètre est à l'étude.

Les positions idéales des atomes d'uranium et d'oxygène sont données dans le tableau II.

Nous avons vérifié qu'une relaxation acceptable de la structure, compatible avec les extinctions, est possible pour toutes ces positions. Cette structure représente un nouvel exemple d'un type d'ordre dans un minéral faisant intervenir des interactions à très longues distances. Elle est à rapprocher des considérations développées par Ito (1950) dans son étude du polymorphisme. Une bibliographie préliminaire nous permet de penser qu'il existe de nombreux autres exemples de structures faisant intervenir le maillage méroédrique périodique.

TABLEAU II.

Coordonnées idéales des 256 U, des 512 O normaux et des 64 atomes d'O supplémentaires.

	GROUPES A 48			GROUPE A 16	GROUPES A 12			GROUPES A 24		
	$x$	$y$	$z$	$x$	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$
256 atomes d'U	0,1875 0,4375 0,3125 0,4375 0,3125	0,0625 0,0625 0,1875 0,1875 0,0625	0,0625 0,0625 0,0625 0,1875 0,1875	0,1875						
512 atomes d'O normaux	0,125 0,125 0,125 0,125 0,125 0,375 0,5 0,375	0,25 0,125 0 0,125 0,25 0 0,125 0,125	0 0 0 0,25 0,25 0,125 0,125 0,125	0 0,125	0,375 0,875	0 0	0,25 0,25	0 0,125 0,25 0	0 0 0,25 0,25	0,25 0,25 0,25
64 atomes d'O supplémentaires	0,1875	—0,0625	0,0625	0,0625						

## BIBLIOGRAPHIE

- ALBERMAN, J. K. et ANDERSON, J. S. (1949). — *J. chem. Soc.*, G. B., S<sub>2</sub>, 303.  
 HERING, H. et PERIO, P. (1952). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 19, 351.  
 PERIO, P. et TOURNARIE, M. (1959). — *Acta Cryst.*, 12, 1032.  
 ITO, T. I. (1950). — *X Ray Studies on Polymorphism*, Maruzen, Tokyo.

## Aperçu sur la prospection géochimique du plomb et du zinc<sup>(1)</sup>

PAR C. GRANIER,

B. R. G. M. Paris.

**Sommaire.**—La prospection géochimique du plomb et du zinc est une méthode utilisée couramment. L'auteur fait une synthèse des principaux résultats technologiques obtenus à la suite des travaux effectués en France et dans la Communauté.

Il donne des détails sur les caractères des dispersions et des anomalies géochimiques, insistant particulièrement sur le cas des recherches dans les sols dont il précise la classification.

### PLAN

— INTRODUCTION.

— PROSPECTION STRATÉGIQUE.

- Recherche dans les eaux.
- Recherche dans les alluvions.
- Recherche dans les sols.
- Recherche dans les roches.

— PROSPECTION TACTIQUE.

- Recherche dans les sols.
  - Recherche dans les sols résiduels.
  - Recherche dans les sols non résiduels.
- Recherche dans les roches en place.
  - Analyse de carottes.
  - Analyse de roches.
- Recherche dans les végétaux.
- Recherche dans les eaux.

— UTILISATION D'INDICATEURS DANS LA PROSPECTION DU PLOMB ET DU ZINC.

— UTILISATION DU PLOMB ET DU ZINC COMME INDICATEURS.

— CONCLUSIONS.

— BIBLIOGRAPHIE.

### INTRODUCTION.

La prospection géochimique du plomb et du zinc est à l'heure actuelle une méthode de recherche couramment employée. La plupart des techniques d'échantillonnage géochimique

utilisant les matériaux naturels les plus divers ont été appliquées à l'étude des dispersions de ces métaux : recherches dans les roches, les eaux, les sols et les végétaux. Parallèlement et en raison même de la variété des matériaux utilisés, les méthodes d'analyses chimiques employées se classent dans les domaines aussi différents que le sont : la spectrochimie, la colorimétrie, la chromatographie, la chromographie et la polarographie.

---

(1) Cette note est extraite du rapport présenté par l'auteur au Colloque de Géochimie tenu à Royaumont en avril 1959.

Dans le cadre de cette note, nous n'avons pas cherché à donner des indications précises, nous nous sommes limités à un panorama général où le spécialiste relèvera évidemment beaucoup de lacunes, mais qui, nous l'espérons, permettra d'utiles comparaisons au géologue et au mineur, utilisateurs des méthodes géochimiques, autant qu'aux universitaires et aux chercheurs que peuvent intéresser certains aspects théoriques des phénomènes étudiés.

Nous allons passer en revue successivement les différents types de prospection géochimique du plomb et du zinc. Nous utiliserons la classification désormais familière qui fait abstraction de l'origine des dispersions et qui est essentiellement basée sur le type des matériaux utilisés et l'échelle du système d'échantillonnage.

Nous distinguerons ainsi les prospections stratégiques correspondant à la reconnaissance générale d'une région : découverte d'indices, mise en évidence de provinces géochimiques, et les prospections tactiques qui s'appliquent à un indice déterminé : extension de système filonien, recherche de failles liées à des minéralisations, recherche d'horizons préférentiels, etc...

Nous donnons, dans le tableau ci-après, les principales subdivisions de cette classification :

<i>Prospection stratégique</i>	<i>Prospection tactique.</i>
Dans les eaux	Dans les sols résiduels
Dans les alluvions (réseau hydro)	Dans les sols non résiduels (recouvrements)
Dans les sols	Dans les roches en place
Dans les roches en place	Dans les végétaux

#### PROSPECTION STRATÉGIQUE.

##### Recherche dans les eaux.

Les recherches dans les eaux d'aspect séduisant, en ce qui concerne l'échantillonnage, ont commencé par l'étude des méthodes chimiques capables d'y déceler les traces de plomb et de zinc. Sur le plan pratique, il est apparu rapidement que les dosages de ces éléments devaient être accompagnés de mesures complémentaires destinées à préciser l'interprétation des variations constatées : analyses de matières organiques, mesure du  $pH$ , appréciation du résidu sec, mesure de certains rapports anioniques.

##### *Ordre de grandeur des teneurs étudiées.*

Les teneurs fondamentales pour le plomb de l'ordre de 3 ppb, pour le zinc de l'ordre de 50 ppb, font de l'analyse de ces métaux, une analyse délicate si l'on considère que dans certains gîtes peu oxydés les anomalies les plus fortes peuvent ne pas dépasser, pour le plomb 8 à 10 ppb, pour le zinc, 150 ppb. A ces niveaux de teneurs, le chimiste ne peut garantir la sélectivité absolue des méthodes. Les interférences des colloïdes organiques ou minéraux rendent parfois, pour des raisons technologiques, l'analyse proprement impossible par des méthodes rapides. De nombreux facteurs rendent d'autre part délicate l'interprétation des résultats obtenus ; nous les citerons pour mémoire : effet de dilution par les affluents ; variation de la composition qualitative des éléments contenus dans l'eau en raison du passage sur des formations géologiques différentes, ou de l'apport de matériaux d'affluents ; variation saisonnière de la lixiviation du bassin-versant.

Dans l'état actuel de nos connaissances, la prospection géochimique des eaux ne paraît pas pour le plomb présenter beaucoup d'avantages.

Pour le zinc, qu'il est d'ailleurs pratiquement impossible de séparer du cuivre (à la dithizone généralement employée) à ces niveaux de teneur, la méthode peut être appliquée mais il semble que dans la plupart des cas, les méthodes de recherche dans les alluvions lui soient préférables et préférées.

##### Recherches dans les alluvions.

C'est le type de prospection stratégique le plus répandu, et celui qui a incontestablement fait ses preuves pour le plomb et le zinc. Les échantillons sont prélevés à intervalles réguliers (250 m à 1 km) dans les alluvions consolidées, dans les terrasses alluviales s'il s'agit de fleuves importants.

Dans certains cas les prélèvements sont triplés (1 échantillon central et 2 échantillons situés de part et d'autre du lit sur les versants...).

Lorsque les alluvions sont recouvertes d'un sol, les échantillons peuvent être prélevés dans ce sol, en ce qui concerne le plomb et le zinc les résultats sont alors plus homogènes que lorsque le prélèvement correspond à des prises dans le lit vif. Dans ce dernier cas, la dispersion méca-

nique est déterminante et par conséquent les teneurs sont très variables suivant le point de prélèvement et la granulométrie de la fraction de l'échantillon utilisée pour l'analyse.

#### *Ordre de grandeur des teneurs\*rencontrées.*

Par exemple, dans le cas d'attaque des échantillons par l'eau régale :

— en milieu acide les teneurs de fond sont de l'ordre de 30 ppm pour le plomb, de 30 à 90 ppm pour le zinc,

— en milieu alcalin ou neutre, les teneurs de fond en plomb sont de l'ordre de 30 ppm, mais en zinc elles sont souvent supérieures à 110 ppm et atteignent 200 ppm.

Ces indications sur l'ordre de grandeur des teneurs fondamentales sont applicables aux échantillons prélevés dans les sols établis sur les terrasses alluviales. Dans le cas d'échantillons d'alluvions prélevés en lit vif, nous n'avons pas recueilli suffisamment de renseignements pour donner des chiffres, mais il est vraisemblable que la variance des résultats soit plus grande que dans les sols.

#### **Recherche stratégique à large maille dans les sols.**

Cette méthode de reconnaissance a été appliquée sur des assises sédimentaires subhorizontales dans le but de rechercher des zones minérales sous-jacentes. Elle donne des résultats très proches de ceux obtenus par l'étude des alluvions du réseau hydrographique. Elle semble utilisable dans les sols latéritiques mais nous ne connaissons pas d'expérience de ce type. Elle n'a pas été appliquée dans des terrains cristallins, l'étude du réseau hydrographique lui a été préférée.

En somme, cette méthode ne paraît pouvoir donner des résultats valables que dans le cas de formations homogènes à grande extension.

#### **Recherche dans les roches en place à large maille.**

A notre connaissance la méthode n'a pas été appliquée d'une façon systématique, mais elle pourrait donner des résultats intéressants dans les cas de recherche de zone substituée dans un

horizon ou un étage géologique déterminé. En liaison avec les études tactiques sur la roche en place il semble possible qu'elle conduise à la mise en évidence de relations intéressantes entre des caractères sédimentologiques et métallogéniques.

#### **PROSPECTION TACTIQUE.**

##### **Recherches dans les sols.**

Les méthodes de recherche tactique dans les sols sont les plus répandues. Nous les classons en deux groupes distincts *suivant que le corps minéralisé cherché est supposé subaffleurant, ou qu'il est masqué par un recouvrement géologique.*

Dans le premier cas, on a affaire à des « sols résiduels », dans le second cas à des « sols non résiduels ».

Les échantillons sont prélevés suivant différentes mailles : 20-20, 40-20, 40-40, ... 100-100 m. La maille 40-20 m est la plus courante. Le prélèvement s'effectue en général à faible profondeur et souvent à la base de la zone humique. L'utilisation de profils assez distants l'un de l'autre ne paraît pas recommandable dans la majorité des cas.

##### **Recherches dans les sols résiduels.**

Il s'agit essentiellement de recherche de filons, d'amas ou d'horizons minéralisés cachés par l'altération superficielle autochtone (fig. 1 et 2). Les teneurs des échantillons sont élevées, les anomalies significatives, de l'ordre de 800 ppm pour le plomb et de 60 ppm pour le zinc (pour les échantillons prélevés dans la fraction fine des sols à la base de la couche humique).

Dans certains cas, les échantillons doivent être prélevés près de la roche en place. Dans ces conditions, les anomalies d'origine mécanique sont plus localisées mais pour les apprécier sûrement, on peut avoir à analyser une fraction granulométrique plus grossière de l'échantillon.

Lorsque des prélèvements ont été effectués à plusieurs profondeurs, il faut pour les comparer, tenir compte de la variation dans les sols, du niveau de teneur qui résulte des phénomènes pédogénétiques.

##### *Pour le plomb :*

Il est maintenant établi que les teneurs sont généralement plus élevées (parfois dix fois plus)



dans les zones riches en humus, que dans les horizons inférieurs, quel que soit le pH des sols.

Pour le zinc :

Dans les altérations de calcaires ou de dolomies, la répartition avec la profondeur semble quelconque et difficile à prévoir, mais la variance des résultats paraît faible.

Dans les sols acides, les échantillons de surface (base de l'horizon humique) peuvent être très lessivés et les anomalies élevées n'apparaître qu'à plus de 80 cm à 1 m de profondeur. L'effet de lessivage peut, dans des terrains sableux, conduire à des rapports surface-profondeur de l'ordre de 30/300 ppm. Ceci évidemment hors de la proximité immédiate de l'origine de la dispersion.

Si l'on fait abstraction du niveau de teneur, l'étalement des anomalies est plus grand en surface qu'en profondeur. Ainsi dans ce type de travail, il conviendra d'abord de faire une étude de la répartition des teneurs en surface et ensuite de chercher à préciser les zones anomales par des échantillons en profondeur.

Il est évident qu'au cours de ces recherches, l'existence de paléosols et de zones d'éboulis complique les interprétations, qu'il ne faut jamais croire simples et sans aléas.

Il n'est pas rare de rencontrer en sol résiduel des anomalies de plusieurs milliers de ppm (Pb ou Zn) et des fonds locaux élevés. Au cours de l'interprétation des résultats il faudra particulièrement tenir compte, entre autres facteurs, de la topographie qui conditionne le déplacement des eaux et des matériaux et donc la forme de l'anomalie. Une cause d'erreur dans l'interprétation est la sous-estimation de l'influence de « l'apport amont » qui peut surimposer des auréoles négatives et donner un caractère discontinu aux manifestations géochimiques positives.

#### Recherche dans les sols non résiduels.

Les études de ce type comprennent les recherches dans les recouvrements les plus divers et sont caractérisées par la prédominance des dispersions chimiques et biochimiques sur la dispersion mécanique.

Le recouvrement dans le sens géochimique peut être constitué aussi bien par des sols allochtones, des transports éoliens... que par des assises sédimentaires.

Dans ce dernier cas, de nombreuses études ont été faites qui démontrent soit la liaison des anomalies géochimiques avec la tectonique

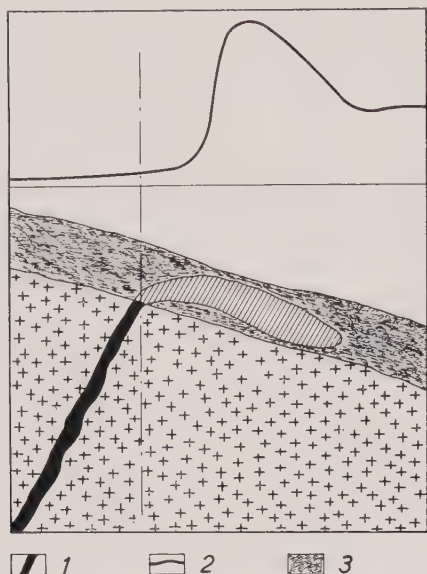


FIG. 1. — Recherche en sol résiduel. Cas du filon. 1 : minéralisation; 2 : courbe des teneurs à 20 cm de profondeur; 3 : sol autochtone.

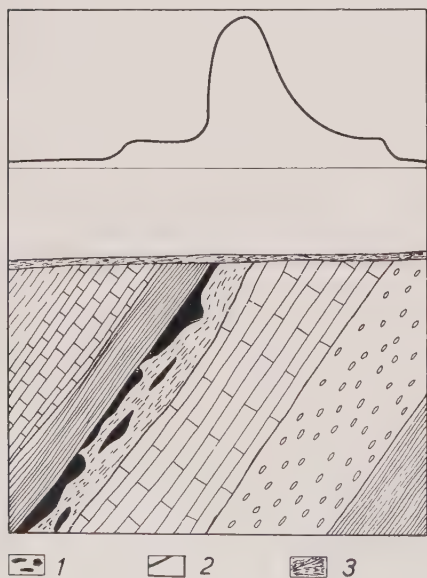


FIG. 2. — Recherche en sol résiduel. Cas d'un horizon minéralisé. 1 : minéralisation; 2 : courbe des teneurs à 20 cm de profondeur; 3 : sol autochtone.

(fig. 3), soit l'existence de processus biochimiques (fig. 4).

Des résultats positifs obtenus avec plusieurs dizaines de mètres de recouvrement nous per-

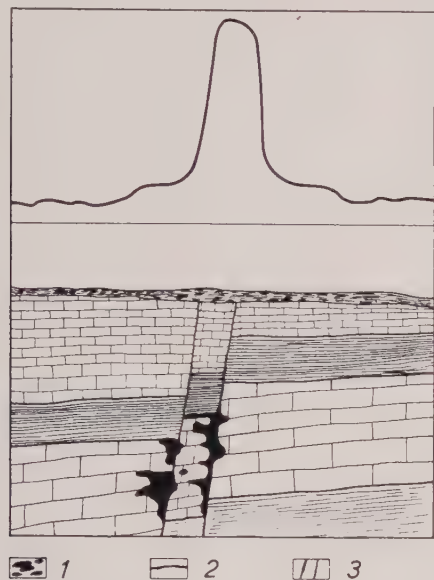


FIG. 3. — Recherche en sol non résiduel. Cas de l'anomalie de fuite liée à la tectonique. 1 : minéralisation ; 2 : courbe des teneurs à 20 cm de profondeur ; 3 : failles.

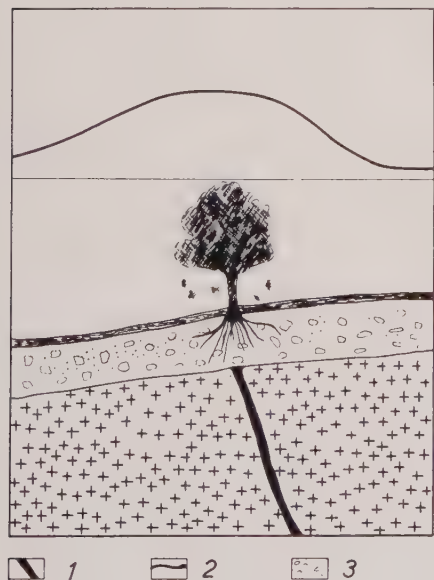


FIG. 4. — Recherche en sol non résiduel. Cas d'anomalie liée à un effet biochimique. 1 : minéralisation ; 2 : courbe des teneurs à 20 cm de profondeur ; 3 : recouvrement allochtone.

mettent d'entrevoir une application extensive de ce type de recherche. Les minéraux de plomb étant connus et recherchés en affleurement depuis l'Antiquité, la possibilité de découverte de zones minéralisées sans affleurement est nécessaire. Dans le cas fort courant de minéralisation plombo-zincifère, la détermination des deux métaux semble recommandée en raison de la possibilité de vérification (anomalie mixte) et des relais d'anomalie qui facilitent l'interprétation.

Il semble dans l'état actuel de la connaissance de ces dispersions que les anomalies aient un caractère essentiellement discontinu. Il ne paraît pas y avoir de relation quantitative entre la richesse de la minéralisation et les anomalies mesurées tandis qu'une telle relation peut exister en sol résiduel.

La mobilité des auréoles de dispersion doit inciter à une grande prudence et à l'étude assez poussée de l'hydrologie du secteur prospecté ; en effet, si certaines auréoles sont directement liées aux zones minéralisées et semblent être contemporaines de la formation du gîte, d'autres ont été déplacées par les circulations d'eaux souterraines et superficielles. En ce qui concerne le plomb, le milieu de réception paraît également très important et certaines concentrations peuvent provenir uniquement de sa fixation par les matières organiques. Le zinc peut au contraire être complètement lessivé et ne donner que des anomalies très faibles.

Dans les sols non résiduels ce ne sera pas en général la teneur qui sera considérée comme significative, mais la forme et le sens d'étalement des anomalies. Les méthodes chimiques doivent alors permettre d'en déterminer avec précision les parties marginales qui sont les plus importantes pour l'interprétation. En effet, c'est principalement le modelé des courbes d'isoteneur délimitant les anomalies positives qui donne des renseignements sur la dynamique des dispersions et permet d'en découvrir l'origine.

#### Recherches dans les roches en place.

Ces recherches n'ont été que peu pratiquées et n'ont été appliquées qu'à des problèmes très particuliers. Elles sont cependant susceptibles de donner de très intéressantes indications. Nous distinguerons :

- a) les analyses de carottes,
- b) les analyses de roches prélevées dans des filons, chapeaux de fer, etc...

### a) *Analyses de carottes de sondages.*

Les échantillons sont prélevés dans le but de déceler des accroissements de teneurs, signes avant-coureurs d'une concentration minérale intéressante. L'examen d'une coupe de sondage montre que la teneur fondamentale reste à peu près constante à l'intérieur d'une formation géologique homogène, tandis qu'elle varie beaucoup entre strates de compositions différentes. On observe par exemple de fortes teneurs en plomb dans les horizons phosphatés alors que la teneur en zinc reste faible ; elle augmente par contre, en même temps que celle en plomb dans certaines couches à végétaux et dans les dolomies. Il en résulte que la comparaison des résultats d'analyses ne doit se faire qu'entre des horizons bien définis.

Des prélèvements d'échantillons très rapprochés ont montré que le contact de deux terrains ayant des fonds différents est marqué par une variation brutale des teneurs tant en plomb qu'en zinc, ce qui semble indiquer l'absence d'échange et de dispersion.

### b) *Analyses de roches prélevées sur des têtes de filon, des zones broyées, des chapeaux de fer, etc...*

Ces analyses sont faites dans le but de déceler la présence de minéralisation malgré le lessivage ou les altérations météoriques.

Cette méthode présente certains inconvénients : difficultés de prélèvement des échantillons, nécessité d'un broyage, etc... Par contre, les échantillons sont, dans des zones qui ont été fouillées et donc polluées, souvent plus représentatifs que des échantillons de sols.

Le nombre de prélèvements nécessaires est en général faible. La méthode est donc peu coûteuse. On devrait l'utiliser beaucoup plus fréquemment qu'il n'a été coutume jusqu'à présent.

### **Recherche dans les végétaux (méthode biogéochimique).**

Cette méthode utilise l'effet d'accumulation de certaines espèces végétales. Elle semble donner de bons résultats, son emploi ne paraît pas avoir été généralisé pour le plomb et le zinc, il est même parfois déconseillé pour le zinc.

Les plus importantes applications ont été les études de recouvrements glaciaires (Canada) par analyses sur les bouleaux et les sapins.

Signalons que pour le plomb et le zinc, la pros-

pection biogéochimique n'a pas été appliquée en France Métropolitaine.

### **Recherche tactique dans les eaux.**

Cette méthode semble n'avoir été utilisée que très rarement. La détermination du plomb et du zinc dans les eaux circulant dans des fissures dans une galerie de recherche peut cependant donner des indications intéressantes sur la position d'éventuelles formations minéralisées. La méthode ne reste toutefois utilisable que dans des cas très particuliers.

### UTILISATION DU PLOMB ET DU ZINC COMME INDICATEURS.

Le plomb peut être intéressant à rechercher dans le cas d'étude d'une minéralisation en zinc. Il peut permettre quelquefois de préciser les secteurs minéralisés. Il en est de même pour le zinc dans le cas d'une minéralisation en plomb. A notre avis, le zinc peut être utilisé d'une façon assez générale pour indiquer les zones minéralisées en sulfures, même s'il n'est pas exprimé macroscopiquement dans la minéralisation. Quelques essais concluants ont été exécutés sur des minéralisations en cuivre, en antimoine et en molybdène.

### UTILISATION D'INDICATEURS DANS LA PROSPECTION DU PLOMB ET DU ZINC.

La dispersion du plomb et du zinc dans les matériaux superficiels est, semble-t-il, suffisamment importante pour que la recherche de minéralisation par géochimie s'effectue par dosage direct de ces métaux. Cependant sur les recouvrements épais, il est possible d'envisager l'utilisation d'autres éléments comme indicateurs des minéralisations ; par exemple, teneur en fluor, en baryum, en molybdène, en mercure, rapport isotopique  $O_{16}/O_{18}$ , etc... Mais en France et dans la Communauté, à notre connaissance, les indicateurs n'ont pas été employés, leur utilisation est à l'heure actuelle plus proche du domaine spéculatif que pratique.

### CONCLUSION.

Les méthodes de prospection géochimique du plomb et du zinc peuvent être considérées sur



le plan purement technologique comme bien au point. Il n'en est pas de même, et ceci n'est pas à vrai dire propre à la prospection du plomb et du zinc, des questions relatives à l'interprétation qui est avant toute chose, une affaire d'expérience et qui est quelque peu empirique. Affaire d'expérience également le choix, qui est en fait déjà une première interprétation, des matériaux prélevés et du système d'échantillonnage.

Mais la prospection géochimique est une technique jeune et il nous faut compter avec le temps pour diminuer la part d'empirisme dont nous devons encore nous accommoder.

Pour terminer cette note nous nous autorisons à rappeler que l'obstacle principal au déve-

loppement utile de la prospection géochimique lui est extérieur. Il s'agit essentiellement de la méconnaissance de ses possibilités par ses utilisateurs; méconnaissance de ses dangers, qui conduit à envisager des programmes trop vastes, mal élaborés et coûteux, donc rebutants, méconnaissance de ses avantages, qui aboutit à la perte de renseignements utiles.

Ainsi les questions d'information et de contact sont primordiales et si notre rapide étude peut modestement contribuer à renseigner et à faciliter l'utilisation par le géologue des méthodes géochimiques, et plus particulièrement de celles du plomb et du zinc, elle aura atteint son but essentiel.

## BIBLIOGRAPHIE

- DEBNAM, A. H. (1954). — Geochemical Prospecting at Mt. Isa, Queensland. *Inst. Min. Metallurg., Bull.* 568, 269-283.
- DIMOFTE, C., MARES, I. et PATKOESCU. — Observations concernant la migration et l'accumulation des oligo-éléments en Cu-Pb-Zn dans les horizons génétiques des profils du sol dans le cadre d'une anomalie géochimique du cuivre au Nord-Est de la Moldavie. *Ann. Univ. Bucarest*, 14, 187-203.
- ERMENGEN, S. V. (avril 1957). — Geochemical prospecting in Chibougamau. *Canad. Ming. J.*, 99-104.
- GRANIER, C. (1958). — Mise en évidence de structures minéralisées par prospection microchimique tactique. *Chron. Mines Outre-Mer et Recherche Minière*, 270, 350-351.
- GUDIASHVILI, R. N. (1958). — Des méthodes de recherche des gîtes polymétalliques recouverts par de puissantes formations meubles en Transbaïkalie orientale. *Prospection, Protection Sous-Sol*, 32, 16-20.
- GUINZBURG, I. I. (1957). — Les bases techniques et expérimentales dans les recherches géochimiques de métaux rares et colorés. *Gosgeoltekhizdat*.
- GUINZBURG, I. I. et MUKANOV, K. H. (1956). — La répartition du plomb, du zinc et du cuivre dans différentes fractions du diluvium de deux gisements du Kazakhstan central. *Geokhimiya S. S. S. R.*, 4, 50-7.
- HAWKES, H. E. (oct. 1953). — Instructions for sampling in geochemical prospecting. *U. S. Geol. Surv.*, open-file ret. 19.
- HAWKES, H. E. et BOOM H. (nov. 1956). — Heavy metals in stream sediment used as exploration guides. *Min. Engng.*, 1121-1126.
- HELTZEN, Anders M. et KVAKHEIM, Aslak (1955). — Recherches géochimiques dans le Nord-Tromo. Traduit par B. Schkraff : de *Kongelige Norske Videnskabers Selskabs Forhandling*, 28, 14, 67-70.
- HELTZEN, A. M. (1956). — Résultats des explorations effectuées en Norvège. *Revue pour Chim., Exploitation Mines et Métallurg.*, 1, 19-21.
- HUFF, L. C. (1952). — Abnormal copper, lead and zinc content of soil near metalliferous veins. *Econ. Geol. U. S. A.*, 47, n° 5, 517-542.
- KRAJNOV, S. R. (1958). — L'utilisation des cours d'eau alimentés par des eaux souterraines pour la prospection hydrochimique des gîtes minéraux. *Prospection Protection Sous-Sol*, 31.
- LOVERING, T. S. (juin 1955). — Les travaux de prospection géochimique du Geological Survey des U. S. A. *Congrès Centenaire Soc. Industr. Minér., Paris*, rf. 3.
- MACK, E. (1958). — Geochemische Untersuchungen an Blei Zink Lagerstätten. *Berg. Huttenmannische Monatshefte*, 103, n° 3.
- PETRASCHEK (juin 1957). — Recherche de gîtes minéraux pour examen géochimique des eaux de sources et d'eaux de fissures. *Congrès Centenaire Soc. Industr. Minér., Paris*, rf. 4.
- SOCHEVANOV, N. N. (1958). — Le prélèvement d'échantillons de formations meubles suivant la verticale au stade de la prospection préliminaire. *Prospection Protection Sous-sol*, 28, 11-20.
- STREMLJAKOV, A. J. A. (du Ministère de la Géologie et de la Protection du Sous-Sol de l'U. R. S. S.) (1958). — Prospection hydrochimique des gîtes minéraux, situés dans les pergélisols. *Prospection Protection Sous-Sol*, 30, 43-45.
- WARREN, H. V. et DELAVALLT, R. (July and August 1955). — Some biogeochemical investigations, In Easton Canada. *Canad. Ming. J.*, 1-12.
- WARK, W. J. (April 1955). — Geochemical prospecting in lakes and rivers. *The Canad. Ming. Metallurg. Bull.*, 195-198.
- WEBB, J. S. (1952-1953). — A review of American progress in geochemical prospecting and recommendations for future british work in this field. *Trans. Inst. Ming. Metallurg.*, 62, part. 7.



## Sur l'origine du strontium dans des formations récifales du sénonien toulonnais

PAR C. ANDRIEUX,

Laboratoire de Minéralogie et de Rayons X, Faculté des Sciences de Bordeaux.

**Sommaire.** — Dans une première étude consacrée à la détermination des minéraux rencontrés dans des madrépores et hippurites fossiles, appartenant à une formation récifale du sénonien toulonnais, nous avons pu identifier à l'aide des rayons X, des célestines pures et des célestines contenant du cuivre, du calcium et du magnésium. Ces impuretés, de l'ordre de un pour cent, ont été déterminées par spectrographie.

La présente étude se propose de situer ces minéraux dans deux types de géodes fossiles. Ces deux types dépendent de la position et du faciès géologique des récifs.

### Introduction.

Les formations récifales de Sainte-Anne-d'Eve nos dans le Var présentent des madrépores et hippurites remarquables par leur taille et leur degré de conservation. Ces restes fossiles contiennent des géodes dans lesquelles on observe

### Situation géographique et géologique des récifs.

Nous avons pu identifier deux zones récifales distinctes (voir carte géologique de la France, Toulon au 1/50 000<sup>e</sup>). L'une, dite « récif du Liataud », accrochée sur les flancs S. O. de la Barre

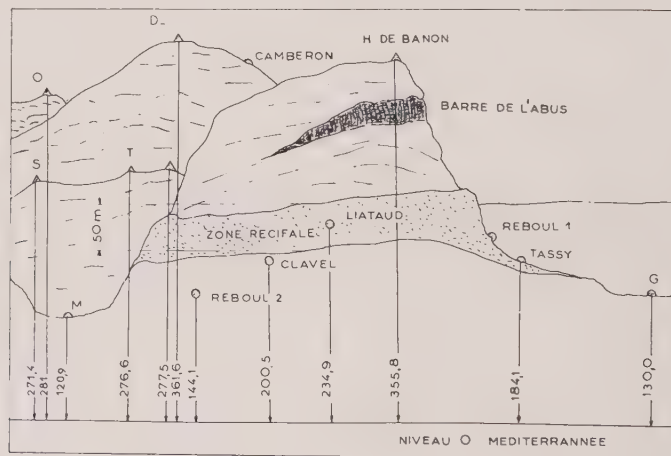


FIG. 1. — Position du récif du Liataud par rapport au niveau actuel de la mer Méditerranée.

de magnifiques cristaux de célestine. Nous avons trouvé des cristaux de 10 cm de longueur dans une hippurite.

Nous nous attacherons à décrire ici la succession des minéralisations dans ces géodes fossiles.

de l'Abus est reconnaissable sur une épaisseur de 50 m environ et sur une longueur de 4 km (fig. 1).

Sur une coupe transversale de ce récif (fig. 2), on rencontre les hippurites géantes seulement

dans la partie supérieure, alors que le « fond » est occupé par des polypiers marneux.

La seconde formation, dite « récif de la Jaume », située dans le vallon de Clavel-Fontvive, entre les premiers contreforts de la face sud de la hauteur du Banon de Liataud et la face N.O. de la Barre de la Jaume est recouverte

santonien gréseux. Quant au récif de la Jaume il est entièrement situé dans le turonien calcaire à rudistes et le coniacien.

La présence de célestine dans les fossiles paraît liée à l'étage du sénien (coniacien-santonien). Remarquons que ce minéral a été également signalé dans les hippurites sénoniennes de Fi-

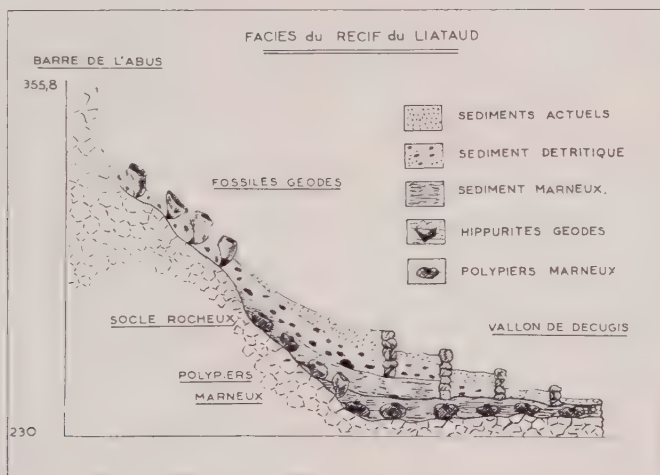


FIG. 2. — Coupe verticale du récif du Liataud.

par des polypiers massifs énormes. Par contre, les hippurites sont ici absentes. L'épaisseur de cette formation n'a pu être définie, car elle occupe le fond du vallon. Sa superficie, évaluée à une quarantaine d'hectares de terres cultivées,

guières, à 20 km au ONO de Marseille (Obs. Collot).

Les géodes se présentent extérieurement comme des masses volumineuses sphériques ou coniques, suivant qu'il s'agit de polypiers ou d'hippurites. Les polypiers, légèrement aplatis, atteignent souvent 70 cm de diamètre. Les polypiers du récif de la Jaume renferment des géodes, ceux du récif du Liataud sont pleins et marneux. Les hippurites sont plus ou moins allongées. Nous avons recueilli une hippurite (cornu vaccinum) de 1,20 m de long (fig. 3). Elles sont toujours creusées et minéralisées.

#### Géodes de première espèce.

On remarque que ces fossiles (polypiers et hippurites) sont constitués par trois enveloppes (fig. 4, côté gauche). Une couche externe, épaisse de 2 à 3 cm, en marne claire, calcaire, tendre, dans laquelle on trouve des éléments détritiques quartzeux aux arêtes vives, entourés d'un liant calcaire. Cette première couche est assez semblable à la marne qui enrobe le fossile, mais celle-ci est bien plus tendre encore.



FIG. 3. — Hippurite géante « cornu vaccinum » appartenant au récif du Liataud. Longueur 1,20 m, section 0,20 m.

se déroule sur une longueur de 5 km environ.

La base du récif du Liataud est située dans le cénomanien, tandis que le sommet appartient au

La seconde enveloppe, d'une épaisseur variant de 0,5 à 1 cm est en marne sombre, composée d'un sédiment très fin et très dur. L'observation au microscope, faite sur de nombreuses lames polies nous révèle l'absence de quartz et la présence de nombreux organismes marins

Les géodes présentant de telles caractéristiques minérales sont nombreuses. Nous en avons reconnu environ 350, uniquement dans les hippurites, classées en 7 familles.

Une coupe a été faite sur une hippurite « cornu vaccinum » et attaquée à l'acide nitrique dilué.

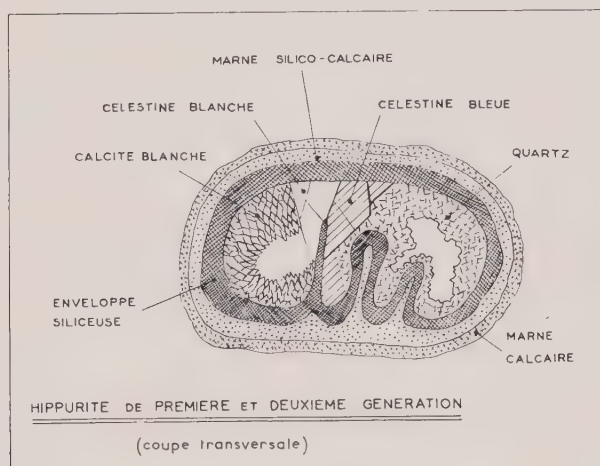


FIG. 4. — Coupe transversale d'une hippurite « cornu vaccinum » contenant les deux espèces cristallines.

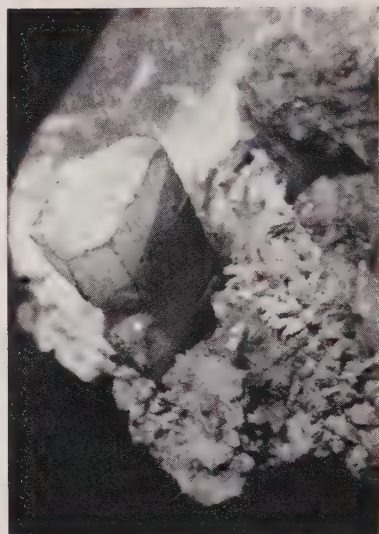


FIG. 5. — Cristal de célestine blanche, reposant sur un socle de calcite blanche.  $\times 86$ .

(tests de foraminifères, spicules d'éponges, algues microscopiques, débris de coraux, etc...). Le liant essentiellement siliceux, du type opale, presque transparent, épigénise les micro-organismes et en particulier les algues.

En dedans de ces deux couches marneuses on trouve le test proprement dit, dans lequel on distingue trois zones :

1° Une enveloppe silico-calcaire (le test) que des coupes polies mettent en évidence. La structure interne du squelette du fossile est parfaitement conservée. Le test est silicifié vers la couche extérieure en contact avec l'enveloppe marneuse, alors que la partie dirigée vers la cavité centrale est encore calcaire.

2° Une couche de calcite blanche cristallise à l'intérieur du test. Ces cristaux sont à quelques exceptions près des scalénoèdres  $d^2$ , dont le faciès en « dents de cochon » est caractéristique.

3° Reposant sur la calcite, on trouve alors d'énormes cristaux de célestine blanche, aux faciès les plus variés, prismes allongés selon  $pe^1$  ou  $pmg^1$  et très souvent le prisme fondamental  $pm$  (fig. 5).

L'acide a dissous la calcite dont l'empreinte en négatif est visible dans la silice amorphe (fig. 6). Ceci permet d'affirmer que la calcite était cristallisée avant que la silice amorphe se soit infiltrée.

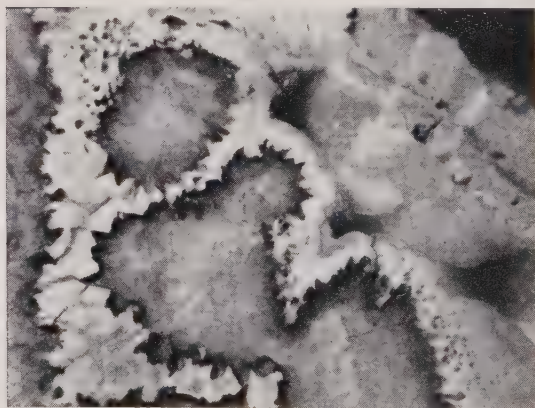


FIG. 6. — Coupe transversale d'une hippurite montrant les cristaux de calcite (parties sombres) imprégnés dans la silice amorphe (parties claires).  $\times 34$ .



### Géodes de deuxième espèce.

Elles sont moins fréquentes. Les enveloppes sédimentaires sont les mêmes que celles des géodes de première espèce. Seule, la troisième enveloppe (le test) présente des différences (fig. 4, côté droit).

Le squelette, entièrement silicifié et parfaitement conservé est tapissé par endroits, par de la calcite jaune sur laquelle ont pris naissance de minuscules aiguilles d'hématite. Les cristaux de célestine reposant sur la calcite jaune sont blancs. Les autres zones sont recouvertes par du quartz (cristaux bipyramidés ou présentant une structure saccharoïde). La célestine reposant sur le quartz est alors bleutée ou verdâtre. Nous avons dit que l'analyse spectrographique nous a permis de déterminer des traces de magnésium, de calcium et de cuivre, dans les zones colorées (Périnet et Andrieux, 1958).

Dans une hippurite « Toucasi », nous avons trouvé sur le quartz, des aiguilles et des rosettes de rutile. Nous précisons que cet échantillon est le seul qui a été trouvé jusqu'à ce jour.

On peut remarquer que ces minéraux se sont déposés, de la périphérie vers la cavité centrale, dans l'ordre de leur densité :

1 et 2 silice amorphe (type opale) . . . . .	1,9 à 2,3
2 quartz . . . . .	2,655
1 calcite blanche . . . . .	2,714
2 calcite jaune . . . . .	2,740 (moyen)
1 célestine blanche . . . . .	3,963
2 célestine colorée . . . . .	4,01 (moyen)

L'hématite, densité 5,20 à 5,25 pour les cristaux et le rutile, densité 4,25 à 4,40 pour les variétés ferrières, étant considérés comme présence accidentelle dans les géodes, ne suivent pas l'ordre des densités.

Les mesures des densités de plusieurs échantillons de célestine colorée nous ont montré qu'elle est plus lourde que la célestine blanche. Même observation pour la calcite jaune qui est légèrement ferrugineuse.

Les numéros 1 et 2 portés dans le tableau précédent, indiquent à quelle espèce de géode appartiennent ces cristaux.

Au sommet des formations récifales on trouve des géodes brisées de deuxième espèce, dans lesquelles la célestine a disparu. On observe alors les empreintes des cristaux et même des cristaux en creux (formes  $p^1 m$ ) dans la masse de quartz laiteux.

Ces observations montrent :

1° Que la célestine s'est formée après la calcite. Cependant il arrive que l'on trouve des cristaux de calcite implantés sur la célestine. Ceci est remarquable uniquement dans les géodes de deuxième espèce.

2° La célestine s'est formée après le quartz. Mais quelquefois, le quartz a continué à se former après la célestine. Dans ce dernier cas, on a pu observer la présence de rutile, non seulement dans le quartz, mais aussi dans la célestine colorée. Nous pensons qu'il s'agit d'une célestine de troisième formation.

3° La calcite de première formation a cristallisé avant l'opalisation du test calcaire.

Il semble que la célestine ne se conserve pas dans les géodes brisées. On a remarqué qu'il n'y avait de célestine que lorsque le test était, au moins partiellement, épigénisé en opale. Il semble que l'opale joue un rôle dans la conservation de la célestine en assurant une relative étanchéité de la géode.

### Conclusion.

La présence de célestine à l'intérieur de fossiles a été déjà signalée dans d'autres formations (Lacroix, 1910). On l'a trouvée par exemple, dans les lamellibranches (marnes liasiques), dans des ammonites du jurassique supérieur et du crétacé, dans les échinodermes (craie sénonienne de Meudon), etc... Cependant on ne peut pas mettre en évidence de strontium dans les sédiments qui contiennent ces fossiles. Nous n'en avons trouvé aucune trace dans les marnes récifales de Sainte-Anne-d'Evenos.

Le milieu récifal cependant a dû présenter des conditions extrêmement favorables à la formation de la célestine. Le strontium a pu être concentré dans les madrépores et hippurites, dont les tets sont faits d'aragonite ; il a suffi d'un milieu de fermentation aérobique fournissant l'ion sulfate à partir des protéines de la matière vivante pour que le carbonate de strontium, en solution solide, se transforme en sulfate, moins soluble.

### Remerciements.

Nous remercions vivement M. PERINET, ingénieur de recherches au C. R. S. I. M. de Marseille, qui a fait les analyses radiocristallographiques et spectrographiques.

Nous tenons également à remercier M. le professeur GOUVERNE, chef du Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Marseille, qui a mis



à notre disposition le matériel nécessaire pour faire les coupes et polissages. M. le professeur SCHOELLER, chef du Laboratoire d'Hydrogéologie de Talence, qui nous a permis d'accéder à la collection d'hippurites de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

M. MAGNE nous a obligeamment classé ces échantillons en précisant leur origine. M. le pro-

fesseur GAY, chef du Laboratoire de Minéralogie et de rayons X, qui a mis à notre disposition le matériel nécessaire pour présenter ce travail et nous a prodigué ses conseils éclairés, M. ANDRÉ, instituteur à Sainte-Anne-d'Evenos et sa famille, qui nous ont autorisé la prospection sur leur propriété.

## BIBLIOGRAPHIE

- CORROY, G. et DENIZOT, G. (1943). — *La Provence Occidentale*, Hermann et Cie, Paris.
- CUSHMAN, J. A. (1947). — *Foraminifera*, Harvard University Press.
- DUVAL, C. (1954). — *Traité de Micro-Analyse Minérale*, 1, P. S. I.
- FABRE, S. (1940). — *Le Crétacé Supérieur de la Basse Provence, 1 Cénomanién et Turonien*, Thèse de Doctorat, Marseille.
- LACROIX, A. (1910). — *Minéralogie de la France et de ses colonies*, 4. Bérangé éditeur, Paris.
- LAGRANGE, R. et POBÉGUIN, Th. (1953). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 237, 151.
- ORBIGNY (A. D') (1851). — *Paléontologie française, Atlas*, 4, Masson, Paris.
- PRENANT, M. (1930). — *Biol. Rev.*, G. B., 2, 365 et 393.
- PERINET, G. et ANDRIEUX, C. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 276.
- PÉRINET, G. et MICHAUD, R. (1955). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 240, 633.
- POBÉGUIN, Th. (1954). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 38, 1924.
- STOLKOWSKY, J. (1951). — *Ann. Inst. océanogr.*, Fr., 26, 1-113.

## Définition de $s$ , degré d'ordre à petite distance dans la structure monopériodique d'un composé binaire

PAR M. T. PRAT ET R. GAY,

Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

**Sommaire.** — On donne une définition générale du paramètre d'ordre  $s$  dans le cas d'une solution solide binaire  $A_x B_{1-x}$  monopériodique et on en déduit la distribution de l'intensité dans les taches de diffusion dues à l'ordre à petite distance.

Supposons qu'un composé binaire forme un cristal monopériodique (\*) et écrivons sa formule chimique sous la forme  $A_{\frac{1+k}{2}} B_{\frac{1-k}{2}}$ ,  $k$  étant compris entre  $-1$  et  $+1$ .

Ce composé fournit une solution solide susceptible de présenter, à basse température, une surstructure (ordre à grande distance). A une température légèrement supérieure à celle où apparaît cette surstructure, il présente un ordre à petite distance. Nous allons analyser cet ordre pour définir d'une manière générale le paramètre  $s$  (degré d'ordre à petite distance). Celui-ci n'a été défini par les auteurs que pour la composition équiatomique AB.

Définissons les probabilités suivantes :

$P_{A(1)/A(0)}$  : probabilité de trouver un atome A au site 1, lorsqu'un atome A occupe le site 0 (origine)

$P_{B(1)/A(0)}$  : probabilité de trouver un atome B en 1, lorsqu'un atome A est en 0

$P_{B(1)/B(0)}$  et  $P_{A(1)/B(0)}$  ont des définitions semblables,

avec les conditions :

$$\begin{aligned} P_{A(1)/A(0)} + P_{B(1)/A(0)} &= 1 \\ P_{B(1)/B(0)} + P_{A(1)/B(0)} &= 1. \end{aligned}$$

Appelons  $P_A^{(n)}$  la probabilité de trouver un atome A au site  $n$ . Nous écrivons :

$$\begin{aligned} P_A^{(n)} &= P_{A(1)/B(0)} \cdot P_{B(n-1)} + P_{A(1)/A(0)} \cdot P_A^{(n-1)} \\ P_B^{(n)} &= P_{B(1)/B(0)} \cdot P_{B(n-1)} + P_{B(1)/A(0)} \cdot P_A^{(n-1)} \end{aligned} \quad (1)$$

Évidemment, il faut que :

$$P_A^{(n)} + P_B^{(n)} = P_A^{(n-1)} + P_B^{(n-1)} = 1$$

en introduisant cette condition, nous écrivons :

$$\begin{aligned} P_A^{(n)} &= P_{A(1)/B(0)} + [P_{A(1)/A(0)} - P_{A(1)/B(0)}] P_A^{(n-1)} \\ P_B^{(n)} &= P_{B(1)/A(0)} + [P_{B(1)/B(0)} - P_{B(1)/A(0)}] P_B^{(n-1)} \end{aligned} \quad (2)$$

Nous introduisons ici le paramètre  $s$  en écrivant :

$$P_{A(1)/A(0)} + P_{B(1)/B(0)} = 1 + s$$

$$P_{A(1)/A(0)} = \frac{1+s+\varepsilon}{2} \text{ d'où : } P_{B(1)/A(0)} = \frac{1-s-\varepsilon}{2}$$

$$P_{B(1)/B(0)} = \frac{1+s-\varepsilon}{2} \text{ d'où : } P_{A(1)/B(0)} = \frac{1-s+\varepsilon}{2}$$

$(s + \varepsilon)$  et  $(s - \varepsilon)$  sont des nombres compris entre  $-1$  et  $+1$ .

Cette convention permet de simplifier les formules (2)

$$\begin{aligned} P_A^{(n)} &= P_{A(1)/B(0)} + s P_A^{(n-1)} \\ P_B^{(n)} &= P_{B(1)/A(0)} + s P_B^{(n-1)} \end{aligned} \quad (3)$$

(\*) Un cristal considéré normalement à l'un de ses plans réticulaires constitue une structure monopériodique.

Un raisonnement par récurrence conduit à :

$$\left. \begin{aligned} P_{A(n)} &= \frac{1}{2} \left[ 1 + s^n + \varepsilon \frac{1-s^n}{1-s} \right] \\ P_{B(n)} &= \frac{1}{2} \left[ 1 - s^n - \varepsilon \frac{1-s^n}{1-s} \right] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{si A est} \\ &\text{à l'origine} \end{aligned} \quad (P_{A(0)} = 1) \\ \left. \begin{aligned} P_{A(n)} &= \frac{1}{2} \left[ 1 - s^n + \varepsilon \frac{1-s^n}{1-s} \right] \\ P_{B(n)} &= \frac{1}{2} \left[ 1 + s^n - \varepsilon \frac{1-s^n}{1-s} \right] \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{si B est} \\ &\text{à l'origine} \end{aligned} \quad (P_{A(0)} = 0) \quad (4)$$

On peut présenter ce résultat autrement :  
si A est à l'origine, l'atome moyen au site  $n$  présente la composition statistique :

$$\frac{A+B}{2} + \frac{A-B}{2} \left[ s^n + \varepsilon \frac{1-s^n}{1-s} \right] \quad (5)$$

et si B à l'origine, sa composition est :

$$\frac{A+B}{2} - \frac{A-B}{2} \left[ s^n - \varepsilon \frac{1-s^n}{1-s} \right] \quad (5 \text{ bis})$$

dans les deux cas, si  $n$  est infini, l'atome moyen sera :

$$\frac{A+B}{2} + \frac{A-B}{2} \frac{\varepsilon}{1-s}$$

Or, à l'infini, l'ordre à petite distance est complètement éteint et la composition statistique est :

$$A \frac{1+k}{2} + B \frac{1-k}{2} = \frac{A+B}{2} + k \frac{A-B}{2}$$

Ceci impose la condition :  $\frac{\varepsilon}{1-s} = k$ .

On peut donc mettre les expressions 5 et 5 bis sous la forme :

$$\frac{A+B}{2} + \frac{A-B}{2} \left[ s^n + k(1-s^n) \right] \quad (6)$$

$$\frac{A+B}{2} - \frac{A-B}{2} \left[ s^n - k(1-s^n) \right] \quad (6 \text{ bis})$$

qui donne, en fonction du degré d'ordre  $s$  et de la composition globale ( $k$ ), la composition statistique du  $n$ ème voisin d'un atome A (6) ou d'un atome B (6 bis).

*Ségrégation et ordre à petite distance.*

Nous n'avons fait aucune supposition sur le signe de  $s$ , les formules 6 et 6 bis montrent que :

si  $s > 0$  : la composition statistique des voisins successifs d'un atome A varie de façon continue de  $A_1 B_0$  à  $A \frac{1+k}{2} B \frac{1-k}{2}$

et ceux de B de  $A_0 B_1$  à  $A \frac{1+k}{2} B \frac{1-k}{2}$  : c'est

une tendance à la ségrégation, c'est-à-dire à l'accumulation de zones riches en A et de zones riches en B.

si  $s < 0$  : la composition statistique des voisins d'ordre pair comptés à partir d'un atome A varie de  $A_1 B_0$  à  $A \frac{1+k}{2} B \frac{1-k}{2}$ , tandis que pour

les voisins d'ordre impair la proportion de B diminue de  $\frac{(1-s)(1-k)}{2}$  à  $\frac{1-k}{2}$ .

D'une façon générale les sites impairs sont plus riches en B que les sites pairs, si A est à l'origine. C'est le contraire si l'origine est occupée par un atome B.

C'est une tendance à un ordre alterné ; c'est la définition même de l'ordre à petite distance.

Dans ce cas,  $s$  ne peut pas avoir n'importe quelle valeur négative. La condition qui oblige  $(s + \varepsilon)$  et  $(s - \varepsilon)$  à être compris entre  $-1$  et  $+1$ , se traduit par la condition suivante :

$$0 < -s \leq \frac{1+k}{1-k}$$

#### Calcul de la diffusion due à l'ordre monopériodique à petite distance.

Le calcul a été fait pour les solutions solides équiatomiques monopériodiques par *Hendricks et Teller* (1942), retrouvé par *Guinier et Griffoul* (1948). Nous nous proposons de reprendre ce calcul par une autre voie.

Le cas de la solution équiatomique de composition globale AB correspond à un cas particulier de la formule précédente :  $\varepsilon$  et  $k$  sont nuls,  $-1 < s < 0$ .

La composition statistique du  $n$ ème atome à partir d'un atome A est  $\frac{A+B}{2} + \frac{A-B}{2} s^n$ ,

celle du  $n$ ème atome à partir d'un atome B est :

$$\frac{A+B}{2} - \frac{A-B}{2} s^n. \text{ A cette « structure » cor-}$$

respond une distribution de Patterson monopériodique formée de pics équidistants. Le poids du  $n$ ème pic sera :

$$\frac{A}{2} \left( \frac{A+B}{2} + \frac{A-B}{2} s^n \right) + \frac{B}{2} \left( \frac{A+B}{2} - \frac{A-B}{2} s^n \right) = \left( \frac{A+B}{2} \right)^2 + \left( \frac{A-B}{2} \right)^2 s^n$$

En empruntant le symbolisme propre à L. Schwartz (théories élémentaires de distribution), nous écrirons la distribution de Patterson sous la forme :

$$p(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left[ \left( \frac{A+B}{2} \right)^2 + \left( \frac{A-B}{2} \right)^2 s^{|n|} \right] \delta(x - na_0) \quad (1)$$

$a_0$  représente la période de la structure.

On peut séparer les deux parties :

ci correspond aux taches de diffraction dites de structure.

$$|F_1(X)|^2 = \left( \frac{f_A + f_B}{2} \right)^2 \sum_{p=-\infty}^{+\infty} \delta \left( X - \frac{p}{a_0} \right)$$

C'est le second terme qui nous intéresse : il correspond aux taches de diffusion dites de sur-structure, dues à l'ordre à petite distance.

$$p(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left( \frac{A+B}{2} \right)^2 \delta(x - na_0) + \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left( \frac{A-B}{2} \right)^2 s^{|n|} \delta(x - na_0)$$

Le premier terme représente la distribution de Patterson de la structure désordonnée. Celle-

La transformée de Fourier de ce second terme s'écrit :

$$\begin{aligned} |F_2(X)|^2 &= \left( \frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} s^{|n|} \delta(x - na_0) e^{-i2\pi x X} dx \\ &= \left( \frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} s^{|n|} e^{-i2\pi n a_0 X} \\ &= \left( \frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 \left[ \sum_{n=0}^{+\infty} s^n e^{+i2\pi n a_0 X} + \sum_{n=0}^{+\infty} s^n e^{-i2\pi n a_0 X} - 1 \right] \\ &= \left( \frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 \left[ \frac{1}{1 - s e^{+i2\pi a_0 X}} + \frac{1}{1 - s e^{-i2\pi a_0 X}} - 1 \right] \\ |F_2(X)|^2 &= \left( \frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 \frac{1 - s^2}{1 - 2s \cos 2\pi a_0 X + s^2} \end{aligned}$$

(1) Entre crochet la « masse » d'une fonction de Dirac  $\delta$ , dont la position est  $x = na_0$ .



Nous retrouvons le résultat classique de Hendricks et Teller. Cette formule montre que l'intensité diffusée présente des minima lorsque  $X = p/a_0$  (là où sont les taches de structure) et des maxima lorsque  $X = \left(p + \frac{1}{2}\right) \frac{1}{a_0}$  (là où seront les taches de surstructure) <sup>(1)</sup>.

Pour un début de ségrégation, la même formule sera valable, mais cette fois avec  $s$  positif. Les taches de diffusion se superposeront aux taches de diffraction de la structure désordonnée.

On peut généraliser ce calcul au cas d'une solution  $\frac{A_{1+k}}{2} \frac{B_{1+k}}{2}$  monopériodique

Le poids du nième pic de la distribution de Patterson sera alors :

$$A \left( \frac{1+k}{2} \right) \left\{ \frac{A+B}{2} + \frac{A-B}{2} \left[ s^n + k(1-s^n) \right] \right\} + B \left( \frac{1-k}{2} \right) \left\{ \frac{A+B}{2} - \frac{A-B}{2} \left[ s^n - k(1-s^n) \right] \right\} = \left( \frac{1+k}{2} A + \frac{1-k}{2} B \right)^2 + \left( \frac{A-B}{2} \right)^2 (1-k^2) s^n.$$

la transformée de Fourier se résoudra donc à deux termes dont l'un :

$$|F^1(X)|^2 = \left[ \frac{(1+k)f_A + (1-k)f_B}{2} \right]^2 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta \left( X - \frac{p}{a_0} \right)$$

représente les taches de structure et l'autre :

tion  $\frac{1+k}{2} A + \frac{1-k}{2} B$  et une origine où l'on maintiendrait un atome A fixe, ou un atome B fixe (conditions irréalisables dans un phénomène réel de diffusion).

Nous nous proposons, dans un prochain ar-

$$|F^2(X)|^2 = \left( \frac{f_A - f_B}{2} \right)^2 (1-k^2) \frac{1-s^2}{1-2s \cos 2\pi a_0 X + s^2}$$

(1) En conduisant le calcul d'une autre manière, on verrait que cela revient à remplacer les taches ponctuelles de la surstructure par des fonctions :

$$|F_2'(X')|^2 = \frac{-2 \log s}{(\log s)^2 + (2\pi X')^2}$$

où  $X'$  représente la distance à un nœud de surstructure.

ticle, de montrer comment on peut déterminer les trois paramètres d'ordre à petite distance dans le cristal de  $\text{Cu}_3\text{Au}$  à 405° C, à partir des données expérimentales de J. M. Cowley.

## BIBLIOGRAPHIE

- GUINIER, A. et GRIFFOUL, R. (1948). — *Acta Cryst.*, **1**, 188.  
 HENDRICKS, S. B. et TELLER, E. (1942). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., **10**, 147.  
 COWLEY, J. M. (1950). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., **21**, 24.

## COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.  
(1960). LXXXIII, 225-6.

### Le Microscope polarisant en Biologie

PAR J. BARRAUD,

Laboratoire de Biologie Cellulaire de la Faculté des Sciences, Paris.

A la suite de mes communications du 12 mai et du 9 juin <sup>(1)</sup> plusieurs auditeurs m'ont demandé de leur indiquer les références des travaux cités.

Voici une courte bibliographie, limitée à des ouvrages et à des articles qui peuvent être consultés dans les principales bibliothèques ou dans les laboratoires spécialisés.

#### CONSTITUTION DE LA MATIÈRE VIVANTE.

- (1) A. FREY-WYSSLING (1953). — *Submicroscopic Morphology of Protoplasm.*, VIII + 411 p., 181 fig., 32 tabl., nombreuses réf., Elsevier Publishing Company.
- (2) A. FREY-WYSSLING (1957). — *Macromolecules in Cell Structure*, VII + 112 p., 48 fig., 14 tabl., nombreuses réf., Harvard University Press.
- (3) A. ENGSTRÖM et J. B. FINEAN (1958). — *Biological Ultrastructure*, IX-326 p., nombreuses fig. et nombreuses réf., Academic Press Inc.
- (4) A. POLICARD et C. A. BAUD (1959). — *Les structures inframicroscopiques normales et pathologiques des cellules et des tissus*. Signification physiologique et pathologique, Masson édit., 476 p., 138 fig.

#### BIRÉFRINGENCE ET DICHROÏSME DE FORME DES SUBSTANCES BIOLOGIQUES.

Voir (1), p. 82-96.

- (5) G. OSTER (1955). — « Birefringence and Dichroism », G. OSTER et A. W. POLLISTER : *Phys. Techn. Biol. Res.*, I, p. 441-460, 4 fig., réf.
- (6) F. RUCH (1956). — « Birefringence and Dichroism of Cells and Tissues », *Phys. Techn. Biol. Res.*, III, p. 149-176, 9 fig., réf.

Voir aussi (3), p. 19-22.

(1) Voir Bull. Soc. franç. Minér. Crist. (1960) 83, p. xxxvii et le compte rendu de la séance du 9 juin 1960 à paraître.

*Théorie de Wiener de la biréfringence et du dichroïsme de forme.*

Voir (5), p. 444-451.

#### LE MICROSCOPE POLARISANT EN BIOLOGIE.

##### I. Généralités.

- (7) H. AMBRONN et A. FREY (1926). — *Das Polarisationmikroskop*, Leipzig.
- (8) H. S. BENNETT (1950). — « Polarized light », McCLUNG-JONES : *Microscopical Technique*, 3<sup>e</sup> édit., Paul B. Hoeber, New York.
- (9) R. BARER (1959). — « Phase, Interference, and Polarizing Microscopy », R. C. MELLORS : *Anal. Cytology*, p. 169-272, 33 fig., 202 réf.

##### II. Champ uniformément et complètement obscur entre nicols croisés.

- (10) E. MALLARD (1882). — « Sur la mesure de l'angle des axes optiques ». *Bull. Soc. franç. Minér.*, 5, 77-87, 2 fig.

Voir aussi (9), p. 254 sqq.

- (11) M. M. SWANN et J. M. MITCHISON (1950). — « Refinement in Polarized Light Microscopy », *J. exper. Biol.*, G. B., 27, 226-237, 7 fig., 11 réf.
- (12) S. INOUE (1952). — « Studies on Depolarization of Light at Microscope Lens Surfaces » I. The Origin of Stray Light by Rotation at the Lens Surfaces, *Exper. Cell Res.*, U. S. A., 3, 199-206, 11 fig., 8 réf.
- (13) S. INOUE et W. L. HYDE (1957). — « Studies on Depolarization of Light at Microscope Lens Surfaces » II. The Simultaneous Realization of High Resolution and High Sensitivity with the Polarizing Microscope, *J. biophys. biochem. Cytol.*, U. S. A., 3, 831-838, 3 fig., 11 réf.

## III. Mesure des très faibles biréfringences.

Voir (9), p. 257 sqq.

- (14) A. KÖHLER (1921). — « Ein Glimmerplättchen  
Grau I. Ordnung z. Untersuchung sehr  
schwach doppelbrechender Präparate », *Z. wissenschaft. Mikr., Dtsch.*, 38, 29-42.

- (15) R. S. BEAR et F. O. SCHMITT (1936). — « The

Measurement of Small Retardation with  
the Polarizing Microscope », *J. opt. Soc. Amer.*, 62, 363-364.

Voir aussi (11).

- (16) S. INOUE (1952). — « A Method for Measuring  
Small Retardations of Structures in  
Living Cells », *Exper. Cell Res., U. S. A.*,  
2, 513-517, 1 fig., 5 réf.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1960). LXXXIII, 226-7.

## Note sur le dosage des oxydes de fer par diffraction X

PAR M. ROBERT, G. POMEY et M. ANGELI,

Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, S.-et-O.

L'intensité des rayons X diffractés par un corps cristallisé pouvant être reliée à sa teneur dans un mélange, il est possible d'établir une méthode d'analyse quantitative à partir de la mesure de ce rayonnement. C'est l'application de ce principe au dosage des oxydes de fer, à l'aide d'un diffractomètre à

compteur Geiger Muller, qui fait l'objet de cette note, résumé d'un article à paraître dans *Chimie Analytique*.

L'avantage de la méthode radiocristallographique sur les divers autres modes d'analyse réside dans la possibilité de différencier les trois oxydes

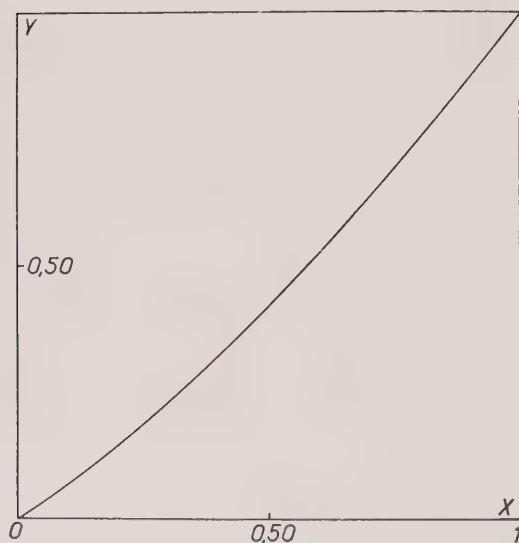


FIG. 1. — Courbe d'étalonnage de l'hématite tracée à partir de (104)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de (111)  $\text{CaF}_2$ . Intensité relative en fonction de la concentration en poids.

$$X : \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{(\text{Fe}_2\text{O}_3) + (\text{CaF}_2)}, Y = \frac{I \text{ Fe}_2\text{O}_3}{I \text{ Fe}_2\text{O}_3 + I \text{ CaF}_2}$$

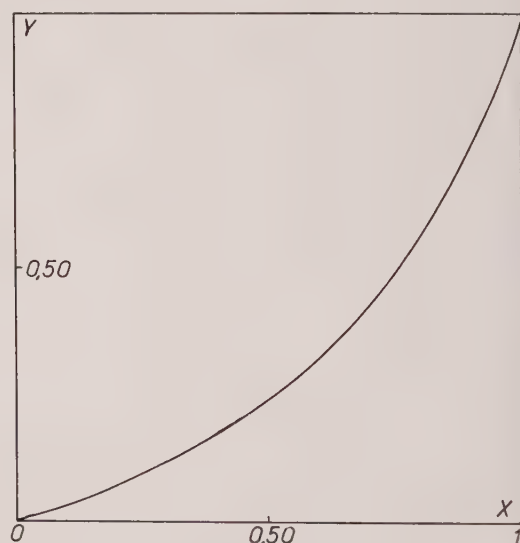


FIG. 2. — Courbe d'étalonnage de la magnétite tracée à partir de (220)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de (111)  $\text{CaF}_2$ . Intensité relative en fonction de la concentration en poids.

$$X : \frac{\text{Fe}_3\text{O}_4}{(\text{Fe}_3\text{O}_4) + (\text{CaF}_2)}, Y = \frac{I \text{ Fe}_3\text{O}_4}{I \text{ Fe}_3\text{O}_4 + I \text{ CaF}_2}$$

et de mesurer leurs concentrations respectives dans un mélange de plusieurs phases. L'emploi d'un diffractomètre à compteur d'intensité et d'un potentiomètre enregistreur permet d'obtenir la courbe de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction. Il permet en outre une mesure précise de l'intensité d'une raie qui est proportionnelle à l'aire du pic au-dessus du fond continu.

Dans le cas présent du dosage d'oxydes de fer, nous avons établi une série de courbes correspondant aux trois oxydes :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeO}$ , pour différents couples de raies, étalon-oxyde. L'étalon choisi dans les trois cas étant la fluorine  $\text{CaF}_2$ . Ce sont les raies les plus intenses de chacun des deux constituants qui doivent être utilisées de préférence pour le dosage. Mais il peut se faire que la proximité d'une raie appartenant à une autre phase perturbe la raie la plus intense et conduise à l'abandonner. Aussi, nous avons dû établir les courbes d'étalonnage à partir des couples de raies suivants :

- 2)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (104) et  $\text{CaF}_2$  (111) (voir fig. 1)
- 3)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (220) et  $\text{CaF}_2$  (111) (voir fig. 2)
- 4)  $\text{FeO}$  (110), (200) et (220) avec  $\text{CaF}_2$  (111) et (220).

Des vérifications systématiques de la méthode ont été faites à partir de mélanges témoins des trois oxydes purs avec des teneurs variables pour chacun d'eux, et des additions différentes de fluorine. Nous nous sommes assurés de cette façon de la validité des courbes d'étalonnage, de la possibilité de doser 100 % du mélange d'oxydes purs et nous avons pu chiffrer la précision des résultats :

— *Dosage de l'hématite et de la magnétite.* Nous avons jugé d'abord la reproductibilité des résultats à partir de prises différentes d'un même échantillon. Les valeurs obtenues sont situées en général de part et d'autre de la valeur exacte avec un écart maximal pouvant atteindre 5 % en valeur absolue pour les teneurs voisines de 50 %. La moyenne des mesures faites à partir de trois mélanges différents fournit un résultat dont l'erreur absolue maximale peut atteindre 3 %, un grand nombre de valeurs s'approchant toutefois à moins de 1 % de la teneur exacte.

— *Dosage de  $\text{FeO}$ .* Les vérifications des mesures ont été faites en utilisant les six couples de raies indiqués plus haut. Sauf pour les deux couples  $\text{CaF}_2$ - $\text{FeO}$  (200), les résultats obtenus sont toujours inférieurs à la teneur exacte de l'oxyde. La moyenne de l'ensemble des mesures effectuées comporte une erreur absolue croissante entre 10 % et 60 % et correspond à une erreur relative d'environ 20 %. Nous ne pouvons donc espérer actuellement que la détermination d'un ordre de grandeur de la teneur en  $\text{FeO}$  d'un mélange.

### Exemples d'applications.

1) *Agglomérés de minerais de fer lorrains.* Dans ce cas, les teneurs en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s'échelonnaient entre 20 et 40 % et les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 1 % et 30 %. Mais le profil des diagrammes obtenus à partir des agglomérés était trop perturbé pour qu'il soit possible d'atteindre une grande précision. Un grand nombre de raies faibles se chevauchaient pour former un fond continu très irrégulier entre les raies servant au dosage.

2) *Poussières de haut fourneau.* Entre les poussières brutes, les parties magnétiques et les stériles obtenues par grillage magnétisant, les teneurs en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  variaient de 2 à 30 %, tandis que celles de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  variaient de 6 à 15 %. Cet exemple est comparable en difficulté au dosage des agglomérés à cause de la complexité de la matrice.

3) *Oxydes des battitures.* Nous avons dosé les oxydes de fer contenus dans des battitures (calamines de fils et de feuillards). Le nombre des constituants cristallisés était très réduit et le dosage de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  compris entre 2 et 40 %, de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entre 19 et 42 %, et de  $\text{FeO}$  entre 0 et 35 %, s'est effectué avec une grande précision.

Cette méthode de dosage par rayons X à l'aide d'un diffractomètre à compteur G. M. demeure, certes, une méthode de laboratoire d'emploi délicat, les mesures nécessitant un travail effectué avec un très grand soin et conduisant à une précision souvent limitée. Elle est néanmoins la seule à pouvoir fournir un résultat dans quelques cas où l'analyse chimique est impuissante à distinguer divers constituants de structure cristalline différente. Celui des oxydes de fer en est un exemple particulier.

### BIBLIOGRAPHIE

ANGELI, M., POMEY, G., ROBERT, M. et TURPIN, G. (1957). — *Deuxième Symposium International sur l'Agglomération des Minerais de fer*, publication IRSID, I-157.

ANGELI, M., POMEY, G. et ROBERT, M. (1960). — *Chim. anal., Fr.*, à paraître.



## Quelques variétés polymorphiques du trisulfure d'antimoine

PAR J. PROUVOST,

Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris.

Le trisulfure d'antimoine ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) se présente dans la nature sous la forme d'un minéral bien classique, la stibine. Sa composition est déterminée, ses formes sont décrites, sa structure est établie, sa synthèse est faite. Mais, par précipitation par le sulfure d'ammonium dans une solution de trichlorure d'antimoine, on obtient un précipité rouge de trisulfure d'antimoine qui se transforme en stibine par chauffage vers 200° C. On a pensé qu'il s'agissait là d'une forme hydratée, mais Guichard et Chrétien (1904) l'ont reproduite par voie sèche. D'autres travaux ont été faits, tel ou tel auteur a aperçu de nouveaux aspects. Il est difficile de définir des états polymorphiques avec précision si l'on ne dispose pas de monocristaux ou sans la radiocristallographie. Aussi, une seule chose est certaine : le trisulfure d'antimoine peut se présenter sous l'aspect d'une poudre rouge ou de cristaux noirs à aspect métallique, le passage du rouge au noir se faisant par élévation de température.

Dans de telles conditions nous nous sommes d'abord tournés vers l'analyse thermique différentielle pour fixer avec précision la température à laquelle la transformation s'effectue très rapidement. Nous avons montré par ailleurs (J. Prouvost, 1960), qu'elle peut s'effectuer à température plus basse mais alors plus lentement.

Cette analyse thermique, qui a été faite dans des conditions de sensibilité très grande et sous atmosphère d'argon à partir d'un produit préparé chimiquement par voie humide, a comporté plusieurs étapes : une élévation de température jusqu'à 385° C, puis un refroidissement jusqu'à 20° C, suivi d'une nouvelle élévation de température jusqu'à 600° C, au-delà du point de fusion, le produit entrant alors en décomposition. On remarque sur la courbe (fig. 1) que dans un intervalle de température relativement faible 150 à 350° C, prennent place un grand nombre de phénomènes. Certains de ceux-ci correspondent à des transformations physiques réversibles, à des changements de forme de trisulfure d'antimoine, puisque toutes précautions avaient été prises pour que la composition chimique ne soit pas altérée.

Pour préciser quelles pouvaient être ces diverses formes, nous avons eu recours à l'étude aux rayons X. Il faut utiliser une chambre chauffante (1). Des diagrammes ont été obtenus aux températures suivantes :

température ambiante :

182° C, au-dessus du 1<sup>er</sup> crochet exothermique

222° C, au-dessus du grand crochet

280° C, au-dessus de la première transformation réversible

348° C, au-dessus de la seconde transformation réversible.

Je vais commenter brièvement l'étude de chacun de ces diagrammes.

À la température ambiante, produit rouge, le diagramme obtenu présente quelques raies mais celles-ci sont très faibles et très diffuses. Il ne m'a pas été possible de déterminer avec précision leurs positions. Il semble cependant que les maximums de densité du film ne se situent pas à l'emplacement des raies de la stibine.

À 182° C, nous voyons déjà nettement le diagramme de la stibine. Toutes les raies les plus intenses apparaissent.

Le troisième diagramme obtenu à 222° C, après l'important phénomène exothermique est plus net ; des plans tels que 041 et 430-141 qui conduisaient à des raies confondues se séparent et les distances réticulaires sont en bon accord avec celles données par Swanson en 1955.

Le diagramme suivant, fait à 280° C, au-dessus de la première transformation réversible est identique (voir tableau 1).

Enfin, le diagramme obtenu à partir du produit chauffé à la température la plus élevée s'est révélé le plus intéressant. Son aspect est nettement différent de ceux obtenus précédemment. On y relève un certain nombre de raies parmi lesquelles on distingue aussitôt par leur forte intensité celles

---

(1) Je remercie le Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris qui a mis la chambre à haute température à ma disposition.

qui correspondent aux intervalles de 3.23, de 2.80, de 1.99 et de 1.69 Å. Les rapports de ces intervalles correspondent à ceux du réseau cubique simple avec un paramètre  $a_0 = 5.57$  Å. L'examen des raies faibles montre qu'en dehors de celles de la stibine qui apparaissent encore faiblement, elles s'insèrent dans l'ensemble correspondant.

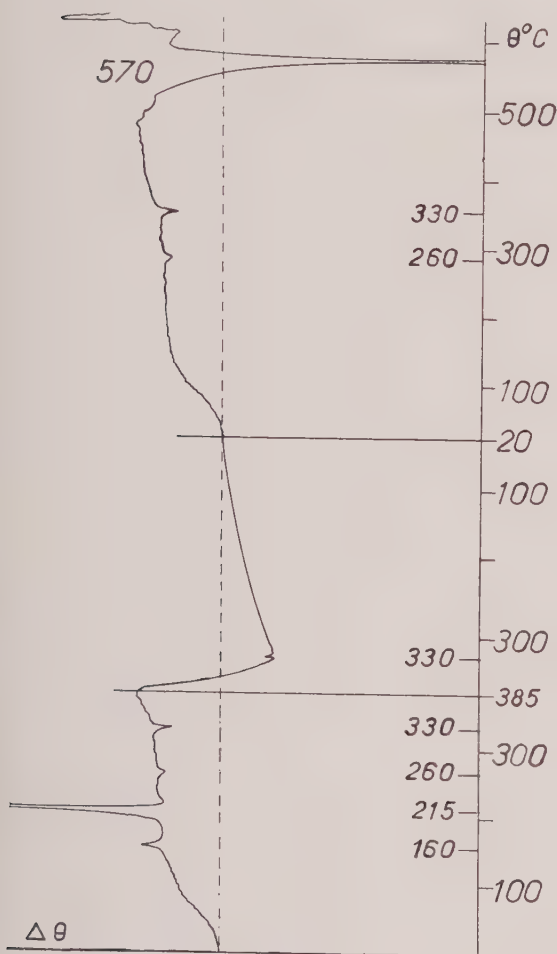


FIG. 1. — Courbe d'analyse thermique différentielle.

Nous avons :

	5.68 (5.57)	100
	3.98	110
F	3.23	111
F	2.80	200
	2.51	210
M	1.99	220
	1.95	300-221
F	1.69	311
	1.62	222

Nous pensons avoir ainsi mis en évidence une nouvelle variété de trisulfure d'antimoine. Nous sommes alors en présence de trois formes :

La forme rouge pas ou mal cristallisée.

La forme noire cristallisant dans le système orthorhombique avec  $a_0 : 11.229$ ,  $b_0 : 11.310$ ,  $c_0 : 3.839$  (Swanson et al., 1955) qui est de beaucoup la plus stable, qui conduit à des cristaux de grand développement et qui est la seule connue à l'état naturel.

Enfin, une forme de haute température noire cubique, fugace, parce que stable uniquement d'après nos expériences entre 330°C et la fusion que nous observons à 570°C.

TABLEAU I. — Intervalles réticulaires relevés sur les produits chauffés à 182°C (1) 222°C (2) 280°C (3).

	1	2	3	
020 .....	5.41	5.61	5.41	m
120 .....	5.00	5.00	5.04	m
220 .....	3.98	3.95	—	f
130-310 .....	3.54	3.54	3.56	F
211 .....	3.07	3.03	3.07	F
221 .....	2.75	2.75	2.77	F
301 .....	2.69	2.68	2.69	M
240 .....	2.51	2.52	2.54	m
231 .....	2.42	2.41	—	f
041 .....	2.25	2.28	—	f
430-141 .....		2.22	—	f
421-520 .....	2.10	2.11	2.11	M
431-002-151 .....	1.92	1.93	1.93	m
132 .....	1.69	1.69	1.69	m

La présence de ces diverses formes ne saurait nous étonner, c'est là un phénomène fréquent, en particulier dans les sulfures où plusieurs formes peuvent même coexister. Ce qui nous étonne plutôt c'est de ne pas en avoir trouvé davantage ; en effet, trois accidents thermiques restent inexpliqués.

Discutons la possibilité de ne pas avoir mis d'autres formes en évidence.

On ne peut envisager de retard à la transformation, car celle-ci est apparue à l'analyse thermique dont la loi de chauffe est rapide alors que la chambre de rayons X, si elle est échauffée rapidement, reste à une même température pendant plusieurs heures.

Par ailleurs une erreur sur les températures aurait pu déplacer les points choisis vers les températures plus élevées (20°C suffisent) et ainsi deux états seraient passés inaperçus. La chambre de rayons X comporte pour repérer la température un couple thermoélectrique situé à proximité du bâtonnet. Nous avons étalonné les valeurs données par ce couple par comparaison avec un second

couple, étalonné lui-même avec des repères calorimétriques et fixés à la place du bâtonnet supportant la poudre. Les écarts de températures rele-

vés étaient très faibles (de l'ordre de quelques degrés). Ils ne suffisent pas à expliquer pourquoi nous n'avons observé que les trois variétés signalées.

## BIBLIOGRAPHIE

GUICHARD ET CHRÉTIEN. — (1904) *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 138, 1269.  
SWANSON et coll. (1955). — *N. B. S.*, circular 539, V.

PROUVOST, J. (1960). — Sur les transformations de  $Sb_2S_3$  à diverses températures. *Congrès des Sociétés Savantes*, Chambéry (sous presse).

*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*  
(1960). LXXXIII, 230-5.

## Revue des espèces minérales nouvelles

PAR C. GUILLEMIN, F. PERMINGEAT ET R. PIERROT,  
B. R. G. M., Paris.

## ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

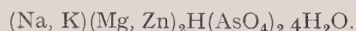
*Chim.* — Propriétés chimiques.  
*Crist.* — Propriétés cristallographiques.

*Disc.* — Discussion.  
*Etym.* — Étymologie.  
*Gis.* — Gisements.

*Obs.* — Observations.  
*Opt.* — Propriétés optiques.  
*Phys.* — Propriétés physiques.

## CHUDobaïTE

V. H. STRUNZ. — La chudobaïte, un nouveau minéral du Tsumeb. *Neues Jb. Mineral. Dtsch.*, 1, 1, 1960.



*Crist.* — Triclinique. Les mesures goniométriques donnent :  $a : b : c = 0,6830 : 1 : 0,5827$ .

$\alpha = 115^\circ 10'$ ,  $\beta = 95^\circ 54'$ ,  $\gamma = 94^\circ 06'$ .

L'angle entre les faces (100) et (001) est de  $81^\circ 31'$ , entre (100) et (010) :  $82^\circ 39'$  et entre (010) et (001) :  $64^\circ 09'$ .

Les mêmes valeurs pour  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sont données par les rayons X.

Les paramètres sont :  $a = 7,69 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,37 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,59 \text{ \AA}$ .

Le rapport est  $0,676/1/0,580$ .

Formes reconnues :

(001) et (100) bien développées, (010) très développée, les troncatures courantes sont (110), ( $\bar{1}20$ ), (180), (101), moins fréquentes (184) et (186).

Le diagramme de poudre est très net et riche en raies. Les plus intenses sont les suivantes :

10,163 (10) 3,440 (8) 3,273 (8) 2,979 (9) 2,730 (7)

*Phys.* — Couleur rose, transparent, ressemble à la kunzite, non fluorescent, dureté 2,5-3,  $d$  (mesurée) = 2,94,  $d$  (calculée) = 3,00, bon clivage [100], moins bon [010].

*Opt.* — Extinction oblique sur [010] :  $\theta = 24^\circ$ , sur [100] :  $\theta = 11^\circ$ . Biaxe négatif,  $2V = 79^\circ$ . En lumière monochromatique (Na) :  $n_p = 1,583$ ,  $n_m = 1,608$ ,  $n_g = 1,633$ .

*Chim.* —

Na <sub>2</sub> O .....	5,0
K <sub>2</sub> O .....	2,0
CaO .....	1,0
MgO .....	12,0
ZnO .....	11,5
CuO .....	0,2
MnO .....	2,0
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	49,7
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> .....	17,0
	100,4

Les rapports sont les suivants Na : K = 4 : 1 et Mg : Zn = 2 : 1.

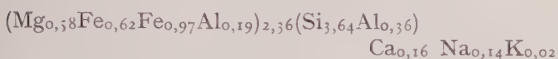
*Gis.* — Découvert au Tsumeb (Sud-Ouest Africain) vers 1 000 m de profondeur dans une seconde zone d'oxydation avec mimetite, conichalcite, cuproadamite et olivenite zincifère.

*Étym.* — Dédié à K. F. CHUDOBA, professeur de Minéralogie à l'Université de Bonn.

### KARRENBERGITE

D'après M. FLEISCHER. — New Mineral names. *Amer. Mineral.*, 1960, 98, 123.

ECKART WALGER. — *Inaug. Diss. Univ. Freiburg*, 1958, 52-54, from an abstract by K. F. CHUDOBA, in *Hintze's Handb. Mineralogie Ergänzansband, II*, n° 10, 737.



*Crist.* — Les raies intenses du diagramme de poudre sont : 15,23-4,57-3,05-2,06-1,53.

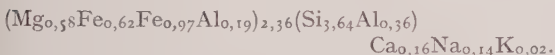
*Phys.* — Fibreux, brun-vert, transparent.

*Opt.* —  $n'_p$  brun jaune : 1,510,  $n'_g$  vert olive : 1,528.

*Chim.* —

SiO <sub>2</sub> .....	40,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14,43
FeO.....	8,24
MgO.....	4,37
CaO.....	1,73
Na <sub>2</sub> O.....	0,81
K <sub>2</sub> O.....	0,20
H <sub>2</sub> O.....	18,42

par analogie avec la montmorillonite type, la formule serait :



*Étym.* — D'après la localité : Karrenberg, près de Reichweiler-Pfalz.

*Obs.* — L'auteur précise qu'il s'agit d'une description préliminaire.

### PAULINGITE

W. BARCLAY KAMB, William C. OKE. — Paulingite, a new zeolite, in association with erionite and filiform pyrite. *Amer. Mineral.*, 1960, 45, 79.

*Crist.* — Cubique  $a = 35,10 \pm 0,02$  Å, groupe spatial  $o_h^9$  — 1 m 3 m (?).

Les premières raies du diagramme de poudre sont (en Å) :

12,37-1	6,88-10	4,96-5	4,08-4	3,346-8
9,45-1	6,21-4	4,78-9	3,875-4	3,261-9
8,29-10	5,86-5	4,68-3	3,694-2	3,176-2
7,86-1	5,70-5	4,385-4	3,582-8	3,129-7
7,14-2	5,42-3	4,25-4	3,440-1	3,078-9

*Phys.* — Se présente en dodécaèdres parfaits de 0,1 à 1 mm de diamètre. Les cristaux prélevés sont incolores bien qu'ils apparaissent brun sombre dans les géodes. Dureté  $\approx 5$ .

*Opt.* — Isotrope. A 23° pour la raie D du sodium  $n = 1,473 \pm 0,001$ .

*Chim.* — Par suite de la faible quantité de minéral, l'analyse complète a été impossible, cependant une analyse spectrographique semi-quantitative a pu être effectuée :

H <sub>2</sub> O total.....	24
SiO <sub>2</sub> .....	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	6
CaO.....	1
BaO.....	2
MgO.....	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,5

la composition est évidemment celle d'une zéolite.

*Gis.* — Dans les basaltes de Columbia River, près de Wenatchee, Washington, avec heulandite, phillipsite, calcite et pyrite.

*Étym.* — En l'honneur de Linus Carl PAULING, professeur de Chimie au Californian Institute of Technology.

### SULUNITE

A. A. NYRKOV. — Un nouveau minéral du groupe des chlorites ferrifères. *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1959, 88, 571.

*Crist.* — Les premières raies du diagramme de poudre sont les suivantes (en Å) :

13,4 (7)	3,51 (5)	2,530 (4)	2,051 (1)
7,35 (5)	3,509 (10)	2,430 (3)	1,978 (6)
7,14 (5)	3,313 (6)	2,365 (3)	1,863 (2)
7,08 (10)	2,795 (6)	2,237 (3)	1,796 (2)
4,68 (7)	2,582 (3)	2,126 (1)	1,722 (2)

*Phys.* — Pellicules et croûtes verdâtres, aspect talqueux, doux et savonneux au toucher, éclat nacré.  $d = 2,95$ .

*Opt.* — Fibreux, presque incolore en lumière transmise, bon clivage, extinction droite par rapport à l'allongement. Biaxe négatif, allongement positif.  $n_g = 1,598$   $n_m = 1,595$   $n_p = 1,574$ ,  $2V = 42^\circ$

*Chim.* — Par P. P. OVTCHARENKO.

SiO <sub>2</sub> .....	41,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	29,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	—
FeO.....	11,41
MgO.....	0,53
K <sub>2</sub> O.....	4,08
Na <sub>2</sub> O.....	3,22
H <sub>2</sub> O.....	7,91
	97,47

Le minéral est différent des minéraux suivants : gumbelite, sheridanite, leuchtenbergite et palygorskite.



*Disc.* — Description insuffisante; un nouveau nom ne semble pas nécessaire, le groupe des chlorites étant suffisamment encombré.

Parmi les « espèces » prises comme référence certaines sont déjà discréditées.

### WEEKSITE

W. F. OUTERBRIDGE, M. H. STAATZ, R. MEYROWITZ, A. M. POMMER. — Weeksite a new uranium silicate from the Thomas Range, Juab County, Utah. *Amer. Mineral.* 1960, 45, 39.



*Crist.* — Orthorhombique-pseudoquadratique, Pnnb-D<sub>2h</sub><sup>6</sup>.

$$\begin{aligned} a &= 14,26 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ b &= 35,88 \pm 0,10 \text{ \AA} \\ c &= 14,20 \pm 0,02 \text{ \AA} \end{aligned} \quad a : b : c = 3,974 : 1 : 3,958$$

Les premières raies du diagramme de poudre sont : (en Å)

8,98-8	4,83-3	3,55-7	3,06-1
7,87-1	4,58-4	3,34-4	2,99-4
7,11-10	4,48-3	3,30-7	2,91-6
6,17-1	3,84-4	3,20-5	2,80-3
5,57-9	3,79-1/2	3,13-1	2,69-1/2

*Phys.* — Sphérulite jaune — groupement radié du type wawellite — se présente comme l'uranophane ou l'haiweeite.

$d$  (mesuré) = 4,1,  $d$  (calculé) = 4,02, présente deux bons clivages prismatiques, non fluorescent.

*Opt.* — Biaxe négatif avec  $2V = 50-60^\circ$  ( $2V$  calculé =  $66^\circ$ ), dispersion forte avec  $r > v$ .

$n_p$  sur  $b = 1,596 \pm 0,003$  incolore

$n_m$  sur  $c = 1,603 \pm 0,002$  jaune-vert pâle

$n_g$  sur  $a = 1,606 \pm 0,003$  jaune vert.

*Chim.* —

Weeksite naturelle	analyse recalculée à 100	
SiO <sub>2</sub> (insoluble NO <sub>3</sub> H).....	33,0	32,79
SiO <sub>2</sub> (soluble).....	0,6	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,6	—
UO <sub>3</sub> .....	51,5	52,09
CaO.....	1,1	—
Na <sub>2</sub> O.....	0,7	—
K <sub>2</sub> O.....	5,5	8,56
BaO.....	1,4	—
CO <sub>2</sub> .....	0,3	—
H <sub>2</sub> O.....	6,6	6,56
(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	(< 0,1)	—
	101,3	100,00

la formule théorique est  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mais Na, Ca, Ba ainsi que d'autres éléments

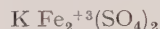
peuvent se substituer à K; la weeksite a été synthétisée ainsi que son analogue sodique.

*Gis.* — Dans des veinules d'opale, dans les rhyolites de Thomas Range, Juab County, Utah.

*Étym.* — En l'honneur du Dr Alice D. WEEKS du Geological Survey, spécialiste des minéraux d'uranium et de vanadium.

### YAVAPAIITE

C. OSBORNE HUTTON. — Yavapaiite, anhydrous potassium, ferric sulfate from Jerome, Arizona. *Amer. Mineral.*, 1959, 44, 1105.



*Crist.* — Monoclinique.  $a = 8,12 \text{ \AA} \pm 0,001$ ,  $b = 5,14 \text{ \AA} \pm 0,001$ ,  $c = 7,82 \text{ \AA} \pm 0,001$ ,  $\beta = 94^\circ 24'$ . Groupe spatial C 2, C 2/m ou Cm.

Le diagramme de poudre est très riche en raies, les plus intenses sont les suivantes (en Å) :

7,85 (90), 3,87 (80), 3,73 (75), 3,49 (60), 2,97 (100), 2,84 (75), 2,394 (80).

*Phys.* — Les cristaux sont parfaitement transparents; éclat vitreux presque adamantin, rose pâle très légèrement bleuté, cassure blanche, poussière jaune très pâle. Dureté : 2,5-3,  $d = 2,88$ ,  $d$  (calculée) = 2,92.

La face dominante des cristaux est (001) avec (101), (100), (201) et (110) moins bien développées, clivages (001) et (100) parfaits, (110) distinct.

*Opt.* — Biaxe négatif, extinction oblique avec  $\theta = 6^\circ$ ,  $2V = 30^\circ$  avec forte dispersion  $r > v$ .

$$n_p = 1,593 \pm 0,002, \quad n_m = 1,684 \pm 0,002$$

$$n_g = 1,698 \pm 0,002$$

*Chim.* —

	analyse	ramenée à 100	compo- sition théorique
SiO <sub>2</sub> + insoluble	0,26	—	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,11	0,11	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27,69	27,82	27,82
FeO.....	0,07	0,07	—
MgO.....	0,08	0,08	—
K <sub>2</sub> O.....	15,39	15,46	16,40
Na <sub>2</sub> O.....	0,62	0,62	—
SO <sub>3</sub> .....	55,58	55,84	55,78
H <sub>2</sub> O.....	0,14	—	—
	99,94	100,00	100,00

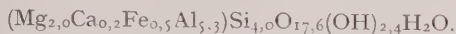
*Gis.* — United Verde cooper Mine à Jerome, Arizona.

*Étym.* — De Yä'vä pai, nom de la tribu indienne habitant cette région de l'Arizona.

### YODERITE

Duncan McKIE, A. J. RADFORD. — Yoderite, a new hydrous magnesium iron alumino-silicate from

Mautia Hill, Tanganyika. *Mineral. Mag.*, 1959, 32, 282.



*Crist.* — Monoclinique  $a = 8,10 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,78 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,28 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 106^\circ$ . Groupe spatial  $P 2_1$ ,  $P 2_1/m$ .

Les premières raies du diagramme de poudre sont (en  $\text{\AA}$ ) :

4,64 f	3,34 fff	2,68 m	2,39 mf	2,11 ff
4,18 fff	3,23 mF	2,65 ff	2,36 f	2,06 fff
3,87 ff	3,19 mF	2,61 F	2,32 f	2,00 F
3,83 ff	3,07 ff	2,58 mF	2,27 ff	1,97 m
3,63 f	3,03 FF	2,46 mF	2,24 mF	1,89 f
3,50 FF	2,72 ff	2,41 fff	2,16 ff	1,82 F

*Phys.* — Dans un quartz à disthène, en grains de couleur pourpre très intense. Dureté : 6,  $d = 3,39$ .

*Opt.* — Fortement pléochroïque; à  $20^\circ \text{C}$  :  $n_p = 1,689 \pm 0,002$  bleu de Prusse,  $n_m = 1,691 \pm 0,002$  indigo,  $n_g = 1,715 \pm 0,002$  vert olive,  $2V = 25^\circ \pm 2^\circ$ .

*Chim.* —

	Yodérite	recalculée à 100
$\text{SiO}_2$ .....	36,12	36,07
$\text{TiO}_2$ .....	0,35	0,35
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	41,06	41,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	0,50	0,50
$\text{FeO}$ .....	4,82	4,81
$\text{MnO}$ .....	0,32	0,32
$\text{MgO}$ .....	12,23	12,21
$\text{CaO}$ .....	1,48	1,48
$\text{Na}_2\text{O}$ .....	0,01	0,01
$\text{K}_2\text{O}$ .....	0,05	0,05
$\text{H}_2\text{O}^+$ .....	3,02	3,20
$\text{H}_2\text{O}^-$ .....	0,05	
	100,19	100,00

*Gis.* — Trouvé dans des schistes talqueux à quartz et disthène à Mautia Hill dans le district de Mpwapwa, territoire du Tanganyika.

*Étym.* — En l'honneur du Dr H. S. YODER Jr.

## Nouvelles données

### AMMONIOBORITE

J. R. CLARK, C. L. CHRIST. — Studies of borates minerals (VII). X-ray studies of ammonioborite, larderellite and the potassium and ammonium pentaborate tetrahydrates. *Amer. Mineral.*, 1959, 44, 1150.



Monoclinique  $C 2/c$ - $C_{2h}^6$ ,  $a = 25,27 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,65 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,56 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94^\circ 17' \pm 0,05'$ ,  $d = 1,765$ ,  $d$  (calculée) = 1,737.

Les raies intenses du diagramme de poudre sont : 5,70 (60), 3,16 (100), 3,09 (100), 3,01 (50), 2,876 (60).

### ERIONITE

L. W. STAPLES, J. A. GARD. — The fibrous zeolite erionite; its occurrence, unit cell and structure. *Mineral. Mag.*, 1959, 32, 261.

*Crist.* — Hexagonal  $a = 13,26 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,12 \text{ \AA}$ . Groupe spatial  $P 3_1 c$ ,  $P \bar{3}1 c$ ,  $P 6_3 mc$ ,  $P \bar{6}2 c$  ou  $P 6_3/mmc$ .

Les premières raies du diagramme de poudre sont :

11,57-10	5,77-3	3,80-9	2,84-10
9,16-3	5,37-4	3,58-5	2,68-7
7,56-5	4,58-4	3,31-4	2,50-4
6,63-8	4,34-7	3,15-4	2,36-1
6,30-1	4,16-4	2,92-1	2,28-1

*Phys.* —  $d$  (mesurée) = 2,02,  $d$  (calculée) = 2,07.

*Opt.* —  $n_o = 1,468$ ,  $n_e = 1,473$ . La mesure est délicate par suite de la nature fibreuse du minéral.

*Chim.* —

$\text{SiO}_2$ .....	57,16
$\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	16,08
$\text{CaO}$ .....	3,50
$\text{MgO}$ .....	0,66
$\text{K}_2\text{O}$ .....	3,51
$\text{Na}_2\text{O}$ .....	2,47
$\text{H}_2\text{O}$ .....	17,30
	100,68

### ERIONITE

W. BARCLAY KAMB et William C. OKE. — Paulingite, a new zeolite, in association with erionite and filiform pyrite. *Amer. Mineral.*, 1960, 45, 79.

*Crist.* — Hexagonal :  $a = 13,27 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,05 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Groupe spatial  $P 6_3$ ,  $C_{6v}^4$  ou  $D_{3h}^4$ . L'éronite est un membre du groupe de la chabazite.

*Opt.* —  $n_o = 1,474 \pm 0,001$ , biréfringence faible  $e-o = 0,0014 \pm 0,002$  (mesurée au compensateur de Berek).

### GOWERITE

C. L. CHRIST et J. R. CLARK. — X-ray crystallography and crystal chemistry of gowerite  $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . *Amer. Mineral.*, 1960, 45, 230.

*Crist.* — Monoclinique  $P 2_1/n$ - $C_{2h}^5$ .  $a = 11,03 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $b = 16,40 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,57 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $d$  calculée = 1,98,  $d$  mesurée =  $2,00 \pm 0,01$ ,  $\beta = 90^\circ 56' \pm 0^\circ 5'$ ,  $a : b : c = 0,673 : 1 : 0,401$ .

Les raies intenses du diagramme de poudre sont :

8,2 - 100	2,816-10
4,09- 20	2,768-10
3,34- 10	2,728-25
3,18- 45	2,648-10
2,96- 10	2,294-10

### IRIGINITE

G. J. EPSTEIN. — Les molybdates d'uranium : moluranite et iriginite. *Zapiski Vses Mineral., Ob.*, 1959, 88, 564.



Nouvelles données optiques, incolore à faiblement jaune en lumière transmise, extinction droite, non pléochroïque.

$$n_g = 1,93, n_m = 1,82, n_p = 1,530.$$

### LARDERELLITE

J. R. CLARK, C. L. CHRIST. — Studies of borates minerals (VII). X-rays studies of ammonioborate, larderellite and the potassium and ammonium pentaborate tetrahydrates. *Amer. Mineral.*, 1959, 44, 1150.

Les raies intenses du diagramme de poudre sont les suivantes : 9,45 (50), 5,12 (50), 4,70 (100), 2,921 (100), 2,887 (100).

L'étude du diagramme permet de penser que la symétrie n'est ni monoclinique, ni triclinique.

### MOLURANITE

G. J. EPSTEIN. — Les molybdates d'uranium : moluranite et iriginite. *Zapiski Vses Mineral.*, 1959, 88, 564.



Nouvelle analyse :

		recalculée à 100
MoO <sub>3</sub> .....	38,50	40,35
UO <sub>2</sub> .....	10,30	10,85
UO <sub>3</sub> .....	32,35	34,06
SiO <sub>2</sub> .....	4,56	—
Perte au feu....	14,03	14,74
	99,74	100,00

Les courbes thermiques sont données, la densité est  $\approx 4$ .

### REEDMERGNERITE

C. MILTON, E. C. T. CHAO, J. M. AXELROD, F. S. GRIMALDI. — Reedmergnerite the boron

analogue of albite from the Green River formation, Utah. *Amer. Mineral.*, 1960, 45, 188.



*Crist.* — Triclinique.  $a = 7,21 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,44 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,81 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100^\circ 37'$ ,  $\beta = 107^\circ 04'$ ,  $\gamma = 115^\circ 15'$ .

*Phys.* — Dureté = 6-6,5. Densité mesurée = 2,69, calculée = 2,77.

*Opt.* —  $n_g = 1,554 \pm 0,001$ ,  $n_m = 1,565 \pm 0,001$ ,  $n_p = 1,573 \pm 0,001$ . Biaxe négatif avec  $2V = 80^\circ$ .

*Chim.* —

Composition  
théorique  
pour  
 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

SiO <sub>2</sub> .....	73,13	73,25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	14,27	14,15
Na <sub>2</sub> O .....	12,15	12,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,15	—
MgO .....	0,09	—
BaO.....	0,09	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,08	—
TiO <sub>2</sub> .....	0,03	—
K <sub>2</sub> O.....	0,03	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> .....	0,08	—
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> .....	0,00	—
	100,10	100,00

### VEATCHITE

J. R. CLARK, M. E. MROSE, A. PERLOFF, G. BURLEY. — Studies of borate minerals (IV). Investigation of veatchite. *Amer. Mineral.*, 1959, 44, 1141.



Groupe spatial  $A2/a$ -C<sub>2h</sub><sup>6</sup>-monoclinique.  $a = 20,81 \pm 0,04 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,74 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,63 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92^\circ 02' \pm 0^\circ 05'$ .

Les formes dominantes sont (100), (111) et (h 11) avec  $h = 2, 3, 4$ . Clivage parfait parallèle à (100) et (011).

$n_g$  sur  $b$ ,  $n_p$  sur  $c$ ,  $n_m \wedge a = 2^\circ$ ,  $d = 2,78$ ,  $d$  (calculée) = 2,86.

Les raies intenses du diagramme de poudres sont : 10,5 (100), 3,47 (20), 3,32 (35), 2,600 (25).

### WYARTITE

Joan C. CLARK. — X-ray study of alteration in the uranium mineral wyartite. *Amer. Mineral.*, 1960, 45, 200.

L'étude aux rayons X de la wyartite montre que ce minéral s'altère avec le temps. Pour l'instant, deux phases, toutes deux orthorhombiques ont été déterminées.

Wyartite I : comparable à la « ianthinite » décrite par BIGNAND (1955).

$a = 11,25 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $c = 20,80 \pm 0,06 \text{ \AA}$ .

Wyartite II : non décrite auparavant.

$a = 11,25 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,09 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,83 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,

l'altération se fait sans changement externe du cristal, l'analyse chimique n'est donc pas possible, la nature de cette altération est encore inconnue bien que l'oxydation de  $U^{+4}$  en  $U^{+6}$  avec formation d'ions uranyl semble être une explication plausible.

## Espèces discréditées

### « CALCIUM RINKITE » GOTZENITE

Th. G. SAHAMA. — Identity of calcium rinkite and gotzenite. *Amer. Mineral.*, 1960, 45, 221.

L'étude aux rayons X des deux échantillons montre qu'il s'agit du même minéral. L'auteur

propose de conserver le nom de gotzenite, car les études de FLEISCHER montre que les noms de rinkite, johnstrupite, rinkolite et lovtschorrite devraient être effacés de la nomenclature en faveur de mosandrite.

*Les publications soviétiques ont été résumées sur traduction de W. SAKOWITSCH (B. R. G. M.).*

---



## BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1960). LXXXIII, 236-7.

**Nouveau traité de chimie générale**, publié sous la direction de Paul PASCAL, membre de l'Institut professeur honoraire à la Sorbonne.

TOME XV : Uranium et transuraniens, publié avec la collaboration des Ingénieurs du C. E. A., préface de M. SALESSE, Chef du Département de Métallurgie du C. E. A.

Premier fascicule : *Uranium*, sous la direction de R. CAILLAT et de J. ELSTON, avec la collaboration de M<sup>me</sup> OXLEY, MM. P. ALBERT, J. ARTAUD, B. BOUDOURESQUES, P. BUSSY, G. CABANE, J. CHERVET, M. ENGLANDER, H. HUET, J. HURÉ, P. MOURET, E. ROTH, J. SAUTERON, A. SIME-NAUER, J. STOHR, M. le professeur P. LACOMBE, éditeur : Masson, Paris, 1960, 1 vol., L et 734 pages, 317 figures, 155 tableaux, 2 planches en couleurs, 175 × 260, prix : broché : 115 NF, cartonné toile : 127 NF.

Le tome XV doit être tout entier consacré à l'uranium et aux transuraniens ; il comprend nécessairement des articles de caractère didactique relatifs à la fission. Le développement considérable de nos connaissances sur ce chapitre de la chimie et la publication de nombreux documents restés secrets jusqu'en 1958 ont amené les auteurs à diviser d'abord en deux, puis en trois fascicules le volume unique d'abord réservé à la fin de la dernière série de Mendéléïeff.

Le premier fascicule est consacré à l'uranium considéré dans l'aspect d'élément, de métal et d'alliage ; le second décrira les combinaisons de ce métal ; le troisième étudiera les réactions de fission, les transuraniens et tous les problèmes chimiques relatifs à la préservation contre les dangers des radiations.

Comme nous l'avons fait pour les éléments des terres rares, ces trois fascicules formeront un ouvrage capable de se suffire à lui-même dans le cadre général du Traité. Ils comportent plus de documents techniques que les autres volumes, l'étude des alliages de l'uranium et des transuraniens y est largement développée.

C'est dans cet esprit que les 734 pages consacrées à l'uranium-élément et à l'uranium-métal contiennent un nombre considérable de données concernant son élaboration, sa purification, l'analyse de ses impuretés éventuelles, ses propriétés mécaniques ainsi que les altérations de ces propriétés qui résultent de son séjour dans les piles atomiques. De nombreux schémas de fabrication, des photographies d'atelier, des coupes métallographiques tranchent sur la distribution des autres volumes du traité.

323 figures, schémas ou photographies, deux planches en couleurs et de multiples tableaux intéressant la métallurgie de l'uranium sont présentés au lecteur en même temps que sont fournies 2 270 références bibliographiques.

\* \* \*

**Optical Crystallography**, par E. E. WAHLSTROM, éditeur : Wiley, New York, 1960, 3<sup>e</sup> édition, 1 vol., 356 pages, 260 figures, 150 × 230, prix : \$ 8.50.

Ce qui frappe dès l'abord, dans ce traité de cristallographie optique, c'est l'abondance des illustrations. L'étudiant peut « visualiser » rapidement les rapports entre le cristal et ses propriétés optiques principales. L'ellipsoïde des indices est représenté au centre du cristal « écorché » pour l'occasion, et ainsi, ses axes principaux sont situés par rapport aux directions cristallographiques ; les figures obtenues en lumière convergente dans le champ du microscope polarisant sont dessinées pour de nombreuses positions et indiquent de multiples cas possibles.

Presque pas de calculs, même si l'on n'a pas très bien compris les principes fondamentaux de l'optique, on a l'impression de les avoir saisis. Ce qui est peut-être artificiel, mais bien utile au pétrographe, quelquefois peu exercé dans les sciences physiques, mais dont l'outil fondamental est le microscope polarisant.

Le plan de l'ouvrage tout entier montre que

l'auteur pense d'abord au pétrographe : les deux premiers chapitres rappellent brièvement les notions fondamentales de cristallographie, la nature de la lumière... ; suivent, l'optique des milieux isotropes, le principe du microscope polarisant, la mesure des indices de réfraction, les milieux uniaxes, l'examen des cristaux uniaxes en lumière polarisée parallèle puis convergente, la description des accessoires : coins de quartz, lames de gypse, de mica quart d'onde, oculaire de Ber-

trand, biquartz, compensateur à quartz gradué, celui de Berek, celui de Babinet, la détermination du signe optique des cristaux uniaxes et biaxes. Les derniers chapitres concernent l'étude de la dispersion dans les biaxes, l'examen microscopique systématique et l'utilisation de la platine de Fedoroff.

L'ouvrage se termine par un index alphabétique.

M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY.

DATES DE PUBLICATION

du **Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie** :

N<sup>os</sup> 1-3... avril      4-6... juillet      7-9... octobre      10-12... janvier

*Le Secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.*







MAURICE DE BROGLIE

1875-1960

## Maurice de BROGLIE

1875-1960

PAR JEAN-JACQUES TRILLAT,

Membre de l'Académie des Sciences, Professeur à la Sorbonne.

La disparition du duc de Broglie vient de plonger dans l'affliction non seulement le milieu scientifique, dont il était l'un des plus grands représentants, mais aussi la France tout entière, à laquelle, comme ses ancêtres, il avait consacré sa vie. On a pu dire de lui qu'il était à la fois un grand seigneur et un grand savant, sachant allier la plus exquise courtoisie aux plus éminentes qualités scientifiques.

Né à Paris le 27 avril 1875, Maurice de Broglie devait hériter de son père, Victor de Broglie, le titre de duc ; il était issu d'une vieille famille d'origine piémontaise, installée en Normandie depuis le XVII<sup>e</sup> siècle et qui devait donner à notre pays d'illustres soldats et hommes d'État.

Après avoir été élève du collège Stanislas à Paris, il était, en 1892, reçu premier à l'École navale et en sortait major de sa promotion ; il était alors versé à l'escadre de la Méditerranée.

C'est là, dans la Marine, que Maurice de Broglie devait commencer sa carrière de physicien et s'orienter vers ce qui allait être le but de sa vie, en participant aux premiers tâtonnements de la télégraphie sans fil ; dès cette époque, l'un de ses chefs discernait déjà en lui un futur savant, et il n'allait pas tarder à en administrer la preuve.

En 1903, l'appel de la science, dominant celui de la mer, l'amenait à demander son passage au cadre de réserve ; il préparait alors sa licence ès sciences et suivait, au Collège de France, l'enseignement de Paul Langevin. Ce dernier l'engageait à préparer une thèse sur « l'ionisation des gaz et l'étude du mouvement des particules en suspension dans les gaz ». Dans cette thèse, brillamment soutenue en Sorbonne peu avant la guerre, il définissait le prin-

cipe grâce auquel il devait être possible de mesurer la charge de l'électron et il apportait ainsi une contribution essentielle à notre connaissance de la structure de la matière et de l'électricité. A cette époque, il donnait les premières preuves de son habileté expérimentale et de l'élégance de ses méthodes.

Peu après sa thèse de doctorat, Maurice de Broglie, toujours à l'affût de problèmes nouveaux, s'orientait vers l'étude des rayons X, qui devait consacrer sa valeur. Le physicien allemand von Laue venait de découvrir la diffraction des rayons X par les cristaux ; un nouveau champ d'activité s'ouvrait aux physiciens pour l'étude de la structure de la matière et du rayonnement X. En 1913, Maurice de Broglie imaginait une méthode d'une extrême élégance — la méthode du « cristal tournant » — grâce à laquelle il devenait possible, en faisant tomber un faisceau de rayons X sur un cristal animé d'un lent mouvement de rotation, d'enregistrer photographiquement les spectres de diffraction et d'obtenir ainsi l'analyse spectrale de ce rayonnement et aussi des renseignements essentiels sur la structure des cristaux. Dès le début de ces recherches, il découvrait plusieurs des lois fondamentales qui régissent l'émission et l'absorption des rayons X et confirmait la loi de Moseley en l'étendant à un grand nombre d'éléments ; grâce aux progrès ainsi réalisés, la structure des atomes se précisait, et l'on peut dire, sans crainte, que Maurice de Broglie fut le père de la spectrographie X.

Ces travaux devaient être interrompus par la première guerre mondiale. Mobilisé comme lieutenant de vaisseau, il était d'abord affecté à la grande station de T. S. F. des Saintes-Maries-de-la-Mer, puis appelé par Paul Pain-

levé au Ministère des Inventions et chargé d'assurer la liaison avec le département des Inventions de l'Amirauté britannique. Il réussissait à mettre au point des appareils permettant aux sous-marins, alors complètement sourds en plongée, de recevoir à plus de 1 000 km les signaux de T. S. F. et d'être ainsi renseignés et dirigés.

La guerre terminée, Maurice de Broglie retournait au laboratoire qu'il avait installé chez lui et qu'il devait considérablement développer. Poursuivant l'étude des rayons X, il montrait comment ils peuvent arracher des électrons aux atomes et provoquer leur excitation ou leur ionisation, et il obtenait les premiers spectres de fluorescence consécutifs à l'action des rayons X sur la matière. Il se consacrait également à l'étude des spectres corpusculaires constitués par des électrons plus ou moins rapides arrachés à la matière par les mêmes rayons, apportant des renseignements d'une grande importance sur l'effet photoélectrique découvert par Einstein et dont les lois n'apparaissaient pas ici avec la même clarté que dans le domaine de l'optique. Il mettait au point, dans son laboratoire personnel, la méthode des spectres corpusculaires par séparation, dans un champ magnétique, des différents flots d'électrons d'énergies diverses et par leur enregistrement sur une plaque photographique ; il obtenait ainsi un spectre qui reproduisait, à la fois, le spectre de rayons X qui avait provoqué l'ionisation et celui de l'élément qui l'avait subie. Ces résultats fondamentaux furent exposés, avec une admirable clarté, au Congrès Solvay de 1921.

Phénomènes d'ionisation dans les gaz, spectrographie des rayons X, effet photoélectrique des rayons X, tels furent les fleurons de l'œuvre scientifique de Maurice de Broglie, jusqu'à la nouvelle période qui devait s'ouvrir, vers 1923.

Un tel esprit ne pouvait, en effet, s'en tenir là. Pressentant l'intérêt immense des phénomènes nucléaires, il s'orientait vers d'autres recherches portant sur les rayons cosmiques, les transmutations artificielles, la structure du noyau, ainsi que vers l'étude des relations profondes existant entre les ondes et les corpuscules, idées que son frère, le prince Louis de Broglie, devait mener à une si haute destinée.

Cette seconde période de l'œuvre de Maurice de Broglie fut essentiellement caractérisée par le développement de son laboratoire, qui devait s'intituler « Laboratoire français des rayons X », et par le début du travail en équipe. De nom-

breux jeunes physiciens, français ou étrangers, venaient, en effet, solliciter l'honneur de travailler sous sa direction, et certains devaient y rester de nombreuses années. Un nouveau laboratoire était installé rue Lord-Byron, doté d'un équipement moderne ; il venait compléter l'ancien laboratoire de la rue Chateaubriand, où l'on travaillait d'une façon souvent pittoresque et pleine d'attrait. Ce travail en équipe — équipe dont il était le grand Patron — devait laisser, à tous ceux qui eurent la chance d'y participer, un souvenir inoubliable ; l'on peut dire aussi qu'il fut le premier exemple de cette collaboration humaine et amicale de chercheurs tous animés du même désir, celui de la Recherche, et qui sentaient le besoin de se grouper sous la direction d'un Maître, pour se partager les tâches, de plus en plus complexes, nécessitées par le développement de la Physique.

La recherche artisanale avait vécu ; la recherche collective commençait, avec des élèves qui professaient, pour leur Maître, la plus vive affection et la plus grande admiration. Avec Alexandre Dauvillier, ce fut l'approfondissement des recherches sur les rayons X et leurs applications ; avec Jean Thibaud, que la mort vint surprendre récemment, ce furent la spectroscopie des rayons X de grande longueur d'onde et des rayons gamma, la matérialisation des électrons et les phénomènes radioactifs. René Lucas fut l'un de ses premiers collaborateurs. Jean-Jacques Trillat se consacra à l'étude de la structure des composés organiques à longue chaîne, des hauts polymères et à la diffraction des électrons, conséquence de la théorie toute nouvelle de la mécanique ondulatoire. Louis Leprince-Ringuet apporta une contribution essentielle à l'étude des rayons cosmiques et des particules nucléaires et à leur enregistrement au moyen de compteurs ou de chambres de Wilson. Puis vinrent s'ajouter de nombreux physiciens à ceux qui travaillaient déjà depuis plusieurs années : le P. Dupré-Latour, Claude Magnan, Louis Cartan, que les Allemands devaient assassiner alors qu'il était devenu le pionnier de la spectrographie de masse — sans oublier Chanson, Crussard, Ferrand, Ponte, Ambrosino, Ikeuti, Akiyama, Valouch, Soltan et d'autres encore.

Mais le plus illustre de ses disciples fut son propre frère, Louis de Broglie qui, d'abord candidat à la licence ès sciences, venait chez lui pour y recevoir ses leçons et ses conseils. C'est Maurice de Broglie qui décidait, en discutant avec lui des quanta, de son orientation future

qui devait aboutir, en l'automne 1923, aux idées fondamentales qu'il allait développer l'année suivante dans sa thèse et qui forment la base de la célèbre théorie de la Mécanique ondulatoire. Il est certain que les idées de Louis de Broglie mûrirent dans l'atmosphère du laboratoire de son frère et sous l'influence de ces échanges de vues; elles devaient le conduire à la récompense suprême, le prix Nobel.

Une telle prééminence de Physicien et de Chef d'École devait assurer à Maurice de Broglie bien des honneurs; en 1924, il était élu à l'Académie des sciences et, en 1934, l'Académie française lui ouvrait également ses portes. La France et le monde entier reconnaissaient sa valeur en lui décernant les titres les plus enviés et les récompenses les plus rares. En 1942, le Collège de France lui confiait sa Chaire de Physique, occupée auparavant par Paul Langevin, chassé par les Allemands, et dont il avait été, lui-même, le disciple. Membre de l'Académie de Marine, Grand Officier de la Légion d'honneur, titulaire de nombreuses distinctions honorifiques, il recevait l'hommage universel du Monde scientifique.

Mais encore plus, peut-être, que l'admiration de ses collègues et disciples, il avait su recueillir un témoignage bien plus rare, leur affection. C'est sur cet autre aspect de sa personnalité qu'il convient d'insister aussi, un aspect qui montre Maurice de Broglie sous son vrai jour, celui d'un Maître et d'un ami qui sut, par sa patience, sa bonté et sa probité, rassembler autour de lui cette équipe de jeunes chercheurs, leur insuffler l'amour de la recherche, les conseiller et les diriger, et leur transmettre la flamme qui rayonnait en lui.

Dans ce laboratoire qu'il avait créé et où

l'enthousiasme régnait, les découvertes s'accumulaient sous son inspiration. Je me souviendrai toujours de cette petite chambre, située sous le toit, où, en 1925, j'avais commencé, sous sa direction, à m'initier à une science dont j'ignorais alors les premiers éléments. Je n'oublierai jamais la façon si aimable, si affectueuse, dont il m'accueillait dans son bureau lorsque, dans l'enthousiasme de la jeunesse, je venais lui présenter mes premiers diagrammes, en lui demandant de m'aider à les interpréter.

Ce qui le caractérisait peut-être le plus, c'était son affabilité, cette façon de se mettre à la portée de tous, de donner des explications lumineuses et de suggérer des interprétations ou des expériences nouvelles d'une façon telle que ses élèves avaient l'impression d'en avoir eu l'initiative. Il avait su créer, dans son laboratoire, une ambiance unique, faite de compréhension, d'amitié et de confiance réciproque.

Il avait dit, une fois — c'était à l'occasion de son jubilé scientifique, en 1946 — que sa meilleure récompense avait été la réussite de ses élèves. Aujourd'hui, ceux-là mêmes qui eurent la chance et l'honneur de travailler sous sa direction et qui lui doivent tant, peuvent, à leur tour, l'assurer que leur meilleure récompense fut d'avoir été ses élèves et d'avoir pu ainsi bénéficier de son enseignement et de son exemple pour réaliser leur rêve de chercheur.

C'est un grand Physicien et un grand serviteur de la France qui disparaît. Comme l'écrivait Louis Barthou, lors de la réception du duc de Broglie à l'Académie française : « Il ne lui a pas suffi de porter un grand nom, il a voulu, pour s'en rendre digne, renouveler son éclat. »



## Phases résultant de l'attaque de bétons réfractaires par l'aluminium fondu

PAR J. BOLFA ET R. KERN,

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy.

**Sommaire.** — L'étude au microscope métallographique polarisant et aux rayons X a permis l'identification des phases résultant de l'attaque de deux bétons réfractaires par l'aluminium fondu à haute température. La différence de comportement des deux bétons, ciment SECAR 250-corindon, ciment SECAR 250-chamotte, vis-à-vis de l'aluminium fondu a été mise en évidence.

Dans un article paru dans notre bulletin (L. Longchambon, 1954) à l'occasion du 75<sup>e</sup> anniversaire de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, L. Longchambon soulignait l'importance de la contribution de la Minéralogie au progrès des réfractaires et de l'Industrie du Feu.

Nous avons eu récemment l'occasion d'étudier le résultat de l'attaque de deux bétons réfractaires par de l'aluminium fondu dans un four à induction.

L'application des méthodes familières au minéralogiste nous a permis de résoudre le problème, c'est-à-dire d'identifier toutes les phases obtenues.

Dans cette note nous présentons les résultats de cette étude.

### BÉTON SECAR 250 <sup>(1)</sup> — CORINDON.

L'aspect à la loupe binoculaire est très constant : les grains de corindon de différente granulométrie du béton n'ont subi aucune modification. Quelques grains présentent des craquelures. Le ciment par contre a subi une transformation quasi complète en donnant des produits présentant souvent un éclat métal-

lique. L'examen en sections polies au microscope métallographique polarisant permet de préciser davantage la nature des produits formés.

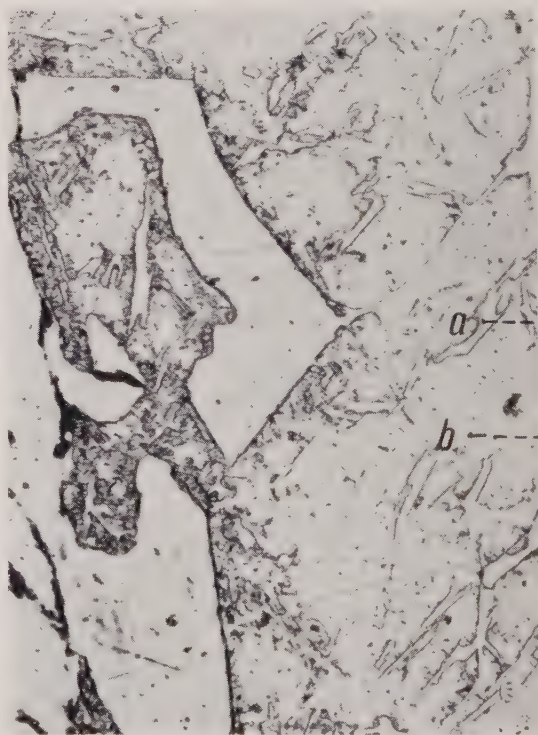


FIG. 1. — Béton SECAR 250-corindon : a) silicium ;  
b)  $\text{CaAl}_2$ . L. N.  $\times 240$ .

(1) Le SECAR 250 est un ciment constitué par un mélange d'aluminates de calcium (aluminate monocalcique, trialuminate pentacalcique, penta-aluminate monocalcique) pratiquement exempt de fer, la teneur en  $\text{SiO}_2$  étant de 0,2 %. Le béton réfractaire est un mélange de ciment et d'agréats (chamotte, corindon, etc.).

Le ciment, surtout dans la zone en contact avec l'aluminium, est pratiquement entièrement transformé en un produit légèrement rosé de pouvoir réflecteur de l'ordre de 0,4 et isotrope. Ce produit renferme des inclusions d'un élément blanc grisâtre isotrope de pouvoir réflecteur de l'ordre de 0,30. La texture de cet ensemble est tout à fait comparable à celle d'un eutectique (fig. 1).

L'élément blanc grisâtre isotrope a les propriétés optiques du silicium.

L'élément légèrement rosé isotrope n'est pas identifiable par les critères optiques.

Parmi les aluminures de calcium susceptibles de s'être formés aux dépens du ciment, seul  $\text{CaAl}_3$  est connu du point de vue optique (L. Capdecombe et J. Farran, 1948).

Les diagrammes X Seeman-Bohlin avec anticathode de fer et les spectrogrammes avec compteur Geiger ont permis de préciser les différentes phases formées.

La partie médiane de l'échantillon cylindrique attaqué par l'aluminium, outre quelques raies faibles appartenant au béton initial, renferme les phases suivantes :

- a)  $\text{CaAl}_2$  cubique ;
- b) un peu de silicium (raies 3,13 Å et 1,63 Å caractéristiques) ;
- c) aluminium (raies 2,02 Å et 1,16 Å) ;
- d) un peu de fer métallique ;
- e) une raie à 4,66 Å se manifeste ; elle peut être attribuée à  $\text{CaAl}_3$  (nous n'avons trouvé aucun diagramme de référence dans la littérature).

Toutes les raies des diagrammes ont pu être identifiées sauf la raie à 4,66 Å. La phase  $\text{CaAl}$  peut exister dans les échantillons attaqués ; sa mise en évidence est difficile, les raies se recouvrant avec celles des autres aluminates.

#### BÉTON SECAR 250 - CHAMOTTE.

L'examen à la loupe binoculaire montre que le béton est attaqué sur une profondeur beaucoup plus grande que le béton Secar 250-corindon.

Aucune trace de grains de chamotte n'est visible. Le ciment et l'agrégat ont subi une modification profonde sous l'action de l'aluminium fondu à haute température.

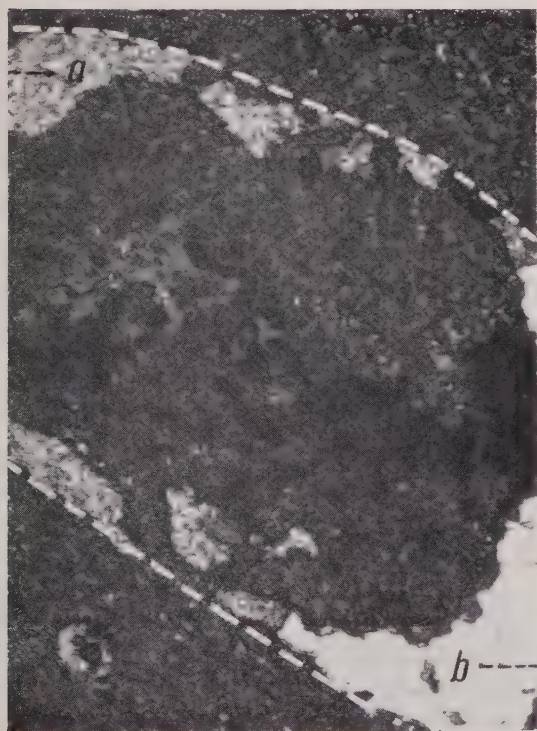


FIG. 2. — Béton SECAR 250-chamotte. En pointillé : contour d'un grain de chamotte : a)  $\text{CaAl}_2$  et silicium ; b)  $\text{CaAl}_3$ . L. N.  $\times 240$ .

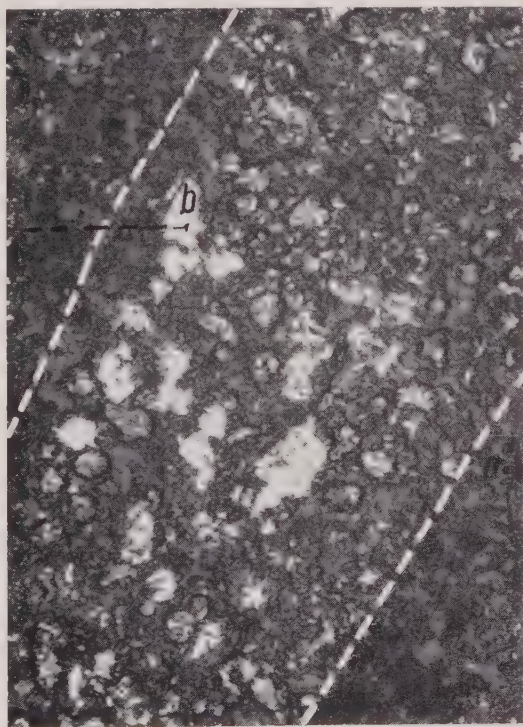


FIG. 3. — Béton SECAR 250-chamotte. En pointillé : contour d'un grain de chamotte : a) ciment ; b)  $\text{CaAl}_2$  et  $\text{CaAl}_3$ . L. N.  $\times 240$ .



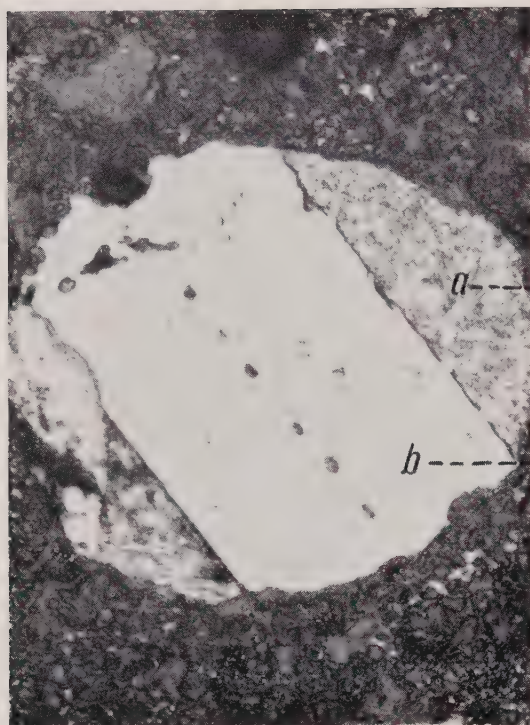


FIG. 4. — Béton SECAR 250-chamotte : a)  $\text{CaAl}_2$  avec inclusions de silicium ; b)  $\text{CaAl}_3$  en cristaux automorphes. L. N.  $\times 240$ .

A l'échelle de la loupe binoculaire aucune phase n'est identifiable.

L'étude au microscope métallographique polarisant des sections polies permet d'observer les particularités suivantes.

Dans la masse, entre nicols croisés, les contours de grains sont observables. Ayant repéré un de ces contours et passant à l'observation

avec un seul nicol, on a l'aspect des figures 2 et 3. Le grain de chamotte est transformé en un grand nombre de phases renfermant l'association  $\text{CaAl}_2$  et Si (texture eutectique) et un produit gris noirâtre. Dans certaines plages un produit supplémentaire apparaît ici, légèrement rosé, de pouvoir réflecteur supérieur à  $\text{CaAl}_2$  et anisotrope (fig. 4).

Il a les propriétés optiques de  $\text{CaAl}_3$  étudié par L. Capdecorme et Farran.

Le ciment présente les mêmes produits que pour le béton Secar 250-corindon.

Les diagrammes X Seeman Bohlin et les spectrogrammes avec compteur Geiger révèlent dans la partie médiane cylindrique attaquée les phases suivantes :  $\text{CaAl}_2$ , silicium, aluminium, fer, corindon.

Toutes les raies ont été identifiées sauf la raie à 4,66 Å importante qui doit être attribuable à  $\text{CaAl}_3$ .

#### CONCLUSIONS.

Cette étude montre la différence de comportement vis-à-vis de l'aluminium fondu, à haute température, des deux bétons réfractaires Secar 250-corindon, Secar 250-chamotte.

Dans le béton Secar 250-corindon seul le ciment a subi une réduction énergétique ; dans le béton Secar 250-chamotte, l'agrégat a été également transformé.

Cette étude montre en outre l'intérêt que présente pour le métallurgiste l'examen en lumière polarisée réfléchie des différents matériaux.

Associée à la diffraction des rayons X cette technique permet d'identifier un nombre important de phases.

#### BIBLIOGRAPHIE

- CAPDECOMME, L. et FARRAN, J. (1948). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 71, 321. LONGCHAMON, L. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 99.

## Étude des défauts cristallins par les moirés sur des cristaux d'or et de molybdénite

PAR M. GILLET,

Laboratoire de Microscopie et Diffraction Électroniques, Faculté des Sciences de Poitiers.

**Sommaire.** — L'observation au microscope électronique des cristaux lamellaires montre un très grand nombre de dislocations; leur étude directe, souvent difficile, est facilitée par l'observation des moirés. Notre étude met en évidence, par ce procédé, des dislocations parfaites ou partielles sur des cristaux lamellaires d'or et de molybdénite.

L'étude systématique des cristaux lamellaires superposés nous a conduit à l'observation fréquente de moirés. Ces moirés présentent parfois des déformations caractéristiques susceptibles d'apporter des précisions sur les structures cristallines.

**I. — Préparation des spécimens :** Nous avons conduit notre étude parallèlement sur des cristaux naturels de molybdénite obtenus par clivage et sur des cristaux préparés artificiellement en précipitant de l'or à partir de chlorure d'or.

a) *Molybdénite* : L'examen électronique de fines lamelles obtenues par clivage montre un diagramme de cristal unique de maille hexagonale et souvent nous trouvons des diagrammes de deux couches superposées. Nous avons étudié tous les cas se présentant réellement. Cette étude fera l'objet d'une publication.

L'examen microscopique révèle des plages qui comportent un très grand nombre de dislocations formant des réseaux plus ou moins réguliers. Une étude de ces dislocations est actuellement en cours.

b) *L'or* : Nous avons repris la méthode déjà utilisée par Suito et Uyeda (1954, 1958). Elle consiste à réduire le chlorure d'or par l'acide salicylique. Au bout de quelques jours il apparaît à la surface une mince pellicule contenant de nombreux cristaux d'or. L'examen microscopique révèle que ces cristaux très petits ont

presque toujours des formes de contour régulières : triangles ou hexagones. Cependant leur aspect varie au cours de la croissance. Au début, la plupart d'entre eux ont des bords dentelés et présentent parfois des marches de croissance ou de glissement (fig. 1). Ces marches

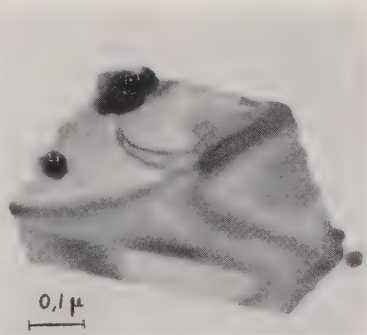


FIG. 1. — Cristal d'or possédant une marche.  
G direct 80 000.

très rectilignes sont souvent difficiles à observer, mais parfois, c'est le cas sur le cliché, le faible contraste est accentué par le décrochement des franges d'extinction. D'autre part, à cause du fort grossissement (80 000 ou 160 000) auquel nous opérons, les déformations et la contamination rendent toute observation impossible, au bout de quelques minutes, sur un échantillon dont l'épaisseur ne dépasse pas 100 Å. Nous avons cependant pu observer de nom-



breuses dislocations et quelques figures de croissance en spirale.

L'examen en diffraction électronique de ces cristaux est assez difficile car il est rare de trouver des cristaux qui atteignent 2 ou 3  $\mu$ .

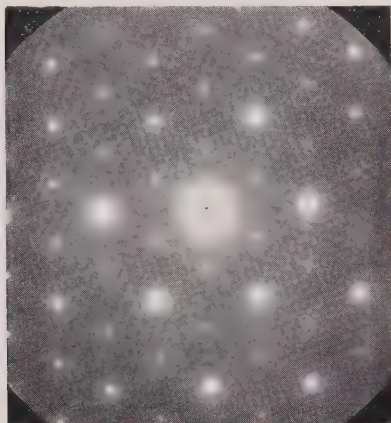


FIG. 2. — Microdiffraction (110 kV) d'un cristal unique d'or. Les réflexions provenant des plans (220) donnent les points intenses, les points d'intensité plus faible correspondent aux réflexions telles que (111) permises par la faible épaisseur du cristal.

Si on laisse la précipitation se poursuivre, les cristaux augmentent relativement peu leurs dimensions, alors que leur nombre s'accroît.

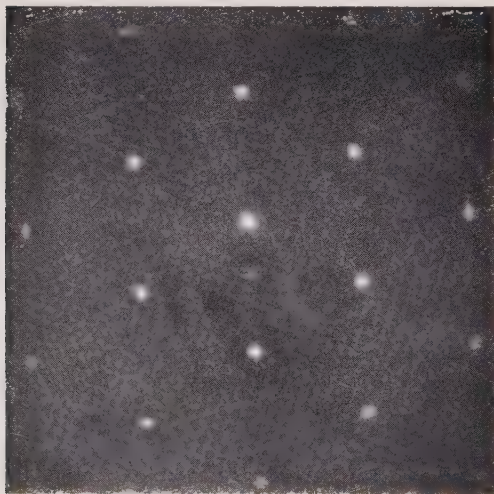


FIG. 3. — Microdiffraction (100 kV) de deux cristaux d'or superposés. Ce diagramme montre la double diffraction dont les points près du spot central sont responsables du moiré.

Nous avons cependant pu, en prélevant un peu de la pellicule d'or et en dispersant les cristaux à la surface de l'eau, isoler certains d'entre eux et les observer en microdiffraction ; les diagrammes obtenus ont une maille hexagonale montrant que les cristaux ont leur plan (111) parallèles à la surface (fig. 2). Il arrive parfois que deux cristaux soient superposés : on a alors un diagramme semblable à ceux que nous avons déjà obtenus en superposant deux cristaux lamellaires d'or (Gillet, 1960). Un exemple est donné par la figure 3 où la rotation relative des deux cristaux est faible :  $\alpha \simeq 2^\circ$ .

**II. — Obtentions des moirés :** Dowell, Farant et Rees (1954) d'une part, Menter, Bassett et Pashley (1957), d'autre part, ont montré que le phénomène de moirés est associé à celui de la double diffraction et que les moirés peuvent être considérés comme résultant de la recombinaison du rayon non diffracté d'ordre 0 et d'un rayon doublement diffracté par les deux couches cristallines en contact. Nous pouvons facilement vérifier qu'il en est bien ainsi en isolant le groupe central de points de diffraction par un écran objectif ; on a alors un moiré de rotation très net et on peut vérifier qu'il est possible d'obtenir un moiré de même écartement en prenant un groupe quelconque de points de diffraction.

Lorsque les cristaux d'or se superposent de façon que les projections des plans (220) (plans qui donnent les premiers points de diffraction intense) forment un angle petit  $= \alpha$ , nous pouvons espérer trouver un moiré de rotation. Cependant il y a trois séries de plans (220) qui peuvent donner trois séries de moirés. Nous aurons l'une ou l'autre, ou une combinaison de deux ou trois séries de moirés formant entre elles des angles de  $60^\circ$ , suivant que telle ou telle réflexion est prédominante. La figure 4 représente un moiré observé sur deux cristaux superposés de molybdénite ; bien qu'une série de moirés soit nettement plus marquée que les autres, on peut néanmoins observer les deux autres séries beaucoup plus faibles et coupant la première sous un angle de  $60^\circ$ .

La distance réticulaire  $d$  et l'équidistance  $D$  des moirés — c'est-à-dire la distance qui sépare les milieux de deux franges sombres successives — sont liées par la relation  $D = d/\alpha$ .  $\alpha$ , étant l'angle que forment entre elles les deux séries de plans considérés, est facilement calculable à partir du diagramme de double diffraction. Il représente l'angle de rotation qui

fait coïncider les deux diagrammes de cristaux uniques. Il est très facile de vérifier la formule  $D = d/\alpha$  pour la molybdénite et les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux qui sont calculés. Mais il est beaucoup plus difficile de le faire pour les cristaux d'or en raison de leur petite taille ( $1 \mu$ ). Il est cependant

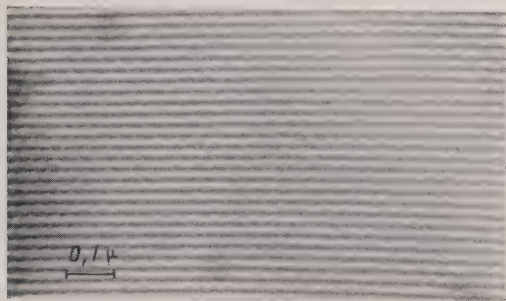


FIG. 4. — Moiré obtenu par la superposition de deux cristaux parfaits de molybdénite.

indispensable de faire cette vérification pour savoir si nous avons réellement des moirés de rotation, c'est-à-dire provenant de deux cristaux en contact. Nous avons pu faire cette vérification en prenant le moiré (fig. 5) correspondant au diagramme n° 3 :  $\alpha \simeq 2^\circ$ ,  $d_{220} = \frac{4,07 \text{ \AA}}{\sqrt{8}}$ ,  $D_{exp} = 32 \text{ \AA}$ .

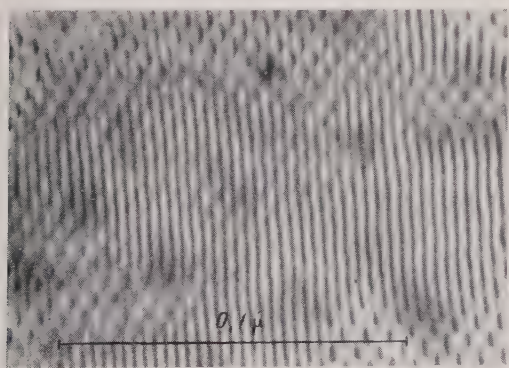


FIG. 5. — Moiré obtenu par la superposition de deux cristaux d'or. Moiré correspondant au diagramme de diffraction de la figure 3.

Dans certaines régions de la figure 5, deux séries de moiré sont visibles, donnant ainsi l'impression d'un diagramme à deux dimensions. Cela est encore plus net dans la figure 6 obtenue avec la molybdénite.

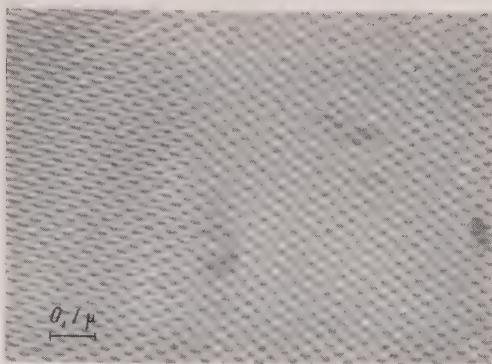


FIG. 6. — Moiré obtenu par la superposition de deux cristaux de molybdénite.

**III. Observation des dislocations :** Menter et ses collaborateurs (1956) ont montré que la superposition de deux systèmes de plans réticulaires parfaits formant un petit angle entre eux conduit à un moiré parfait, tandis que, si un système de plans réticulaires contient un défaut, le moiré présente une irrégularité. Cette irrégularité consiste en un certain nombre de demi-lignes supplémentaires et Bassett, Pashley, Menter (1958) ont montré que le nombre de lignes supplémentaires apparaissant dans le moiré est égal à celui que l'on observerait si les plans réticulaires étaient résolus directement. Les moirés constituant ainsi une réelle image agrandie des plans réticulaires, il en résulte qu'une dislocation sera visible dans le moiré si toutefois la composante de son vecteur de Burgers n'est pas nulle dans la direction perpendiculaire aux plans réticulaires ainsi résolus. On démontre ainsi qu'une dislocation dont le vecteur de Burgers est  $[UVW]$  aura pour effet de faire apparaître  $N = (hU + kV + lW)$  demi-lignes supplémentaires si les moirés proviennent des plans  $hkl$ .

De nombreux exemples de dislocations ont déjà été étudiés par Menter à partir d'échantillons métalliques obtenus par évaporation. Notre expérience montre qu'il existe de nombreuses dislocations dans les cristaux, même à leur premier stade de formation.

Les cristaux d'or ayant leur plan  $(111)$  parallèle à la surface, il en résulte que les moirés les plus intenses seront ceux correspondant aux plans  $(2\bar{2}0)$ . Dans le réseau cubique à faces centrées, les dislocations sont, d'une façon générale :  $a/2 [110]$ .

Soit  $a/2 [110]$  ou  $a/2 [101]$  ou  $a/2 [1\bar{1}0]$  donnant dans le système de moirés corres-



pendant aux plans ( $2\bar{2}0$ ), zéro, une ou deux lignes supplémentaires.

Les différents clichés obtenus montrent de nombreux exemples de dislocations. La figure 7 en particulier montre une série de dislocations  $a/2$   $[101]$ ; la figure 8 en b montre entre autres



FIG. 7. — Moiré obtenu par la superposition de deux cristaux d'or.

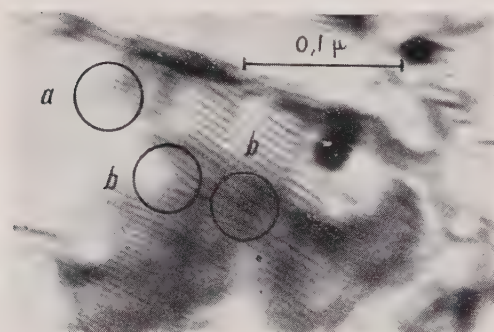


FIG. 8. — Moiré sur deux cristaux d'or superposés. Des dislocations sont visibles en a et b.

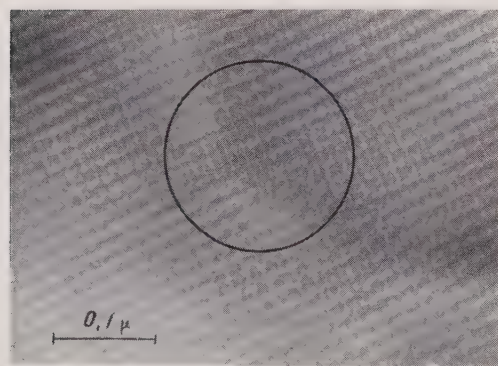


FIG. 9. — Moiré sur deux cristaux de molybdénite montrant une dislocation parfaite.

deux dislocations  $a/2$   $[110]$  qui correspondent chacune à deux lignes supplémentaires.

La figure 9 montre une dislocation observée sur la molybdénite. Cette dislocation est du même type que celles étudiées plus haut pour l'or.

**Dislocation imparfaite :** Nous savons qu'une dislocation dans le réseau cubique à faces centrées ou dans le réseau hexagonal compact peut diminuer son énergie en se dissociant en une paire de dislocations imparfaites ou partielles liées par une bande de faute d'empilement. Dans le cas de l'or (réseau cubique à faces centrées), une dislocation parfaite peut se diviser en deux suivant la réaction :

$$\frac{1}{2} [101] \rightarrow \frac{1}{6} [2\bar{1}1] + \frac{1}{6} [112].$$

En appliquant le même principe que pour les dislocations parfaites, on peut trouver l'effet global et l'effet de chaque partielle. Cependant quand les dislocations partielles, en équilibre, sont séparées par une distance inférieure à celle des lignes de moirés, on ne peut pas espérer distinguer les deux partielles, et on aura seulement l'effet de la dislocation totale.

Dans le cas de la réaction :

$$\frac{1}{2} [101] \rightarrow \frac{1}{6} [2\bar{1}1] + \frac{1}{6} [112]$$

l'effet sur les moirés des plans ( $2\bar{2}0$ ) sera :

nombre de lignes supplémentaires : totale 1  
→ partielle  $2/3 + 1/3$ .

Nous avons l'exemple d'une telle dislocation en a sur la figure 10 et en a sur la figure 8.

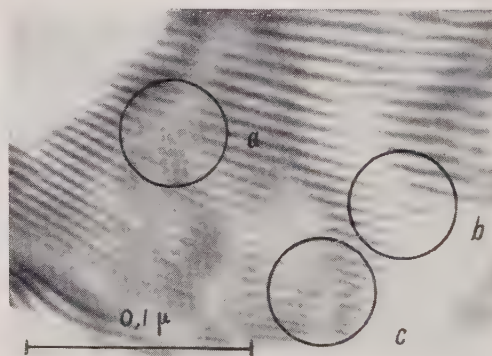
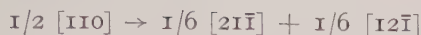


FIG. 10. — Moiré sur deux cristaux d'or, en a dislocation imparfaite, en b dislocation parfaite.

Au schéma :



correspond zéro ligne supplémentaire :

$$(0 = 1/3 - 1/3).$$

Il n'apparaîtra donc pas de lignes supplémentaires, mais dans certains cas on pourra distinguer la faute qui y est associée. Nous en avons un exemple en c de la figure 10.

La figure 11 possède un exemple de dislocation imparfaite observé sur la molybdénite. Cette dislocation est de même nature que celles étudiées précédemment. On y voit très nettement la bande de faute d'empilement qui y est associée. Remarquons que, l'équilibre étant atteint lorsque la force de répulsion entre les deux parties est égale à la tension superficielle de la faute des reliant, l'énergie superficielle est dans ce cas petite, puisque la faute d'empilement est étendue.

L'étude des moirés sur deux cristaux superposés peut apporter certaines indications sur les défauts cristallins. Mais souvent l'observation des moirés est rendue plus difficile par la perte de netteté due au contraste provenant

des parties perturbées du cristal. Ceci se produit principalement pour les dislocations imparfaites et beaucoup de cas visibles sur les clichés originaux sont invisibles sur les reproductions.

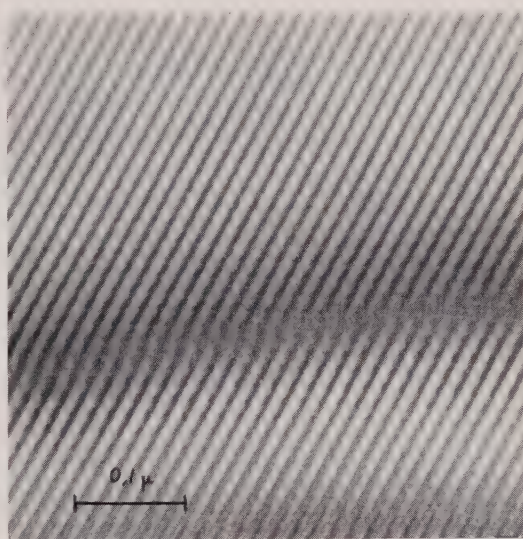


FIG. 11. — Moiré sur deux cristaux de molybdénite montrant une dislocation imparfaite.

## BIBLIOGRAPHIE

- BASSETT, MENTER et PASHLEY (1958). — *Proc. r. Soc.*, sér. A, G.-B., 246, 345.  
 DOWELL, FARRANT et REES (1954). — 2<sup>e</sup> *Conf. Electron. Microscopy*, Londres.  
 GILLET, M. (1960). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 250, 3810.  
 MENTER (1956). — *Proc. r. Soc.*, sér. A, G.-B., 236, 119.  
 PASHLEY, D. W., MENTER et BASSETT (1957). — *Nature*, G.-B., 179, 752.  
 SUITO et UYEDO (1954). — *Proc. Int. Conf. Elect. Microscopy*, London et 4<sup>e</sup> *Congrès Int. microscopie électronique*, Berlin, 1958.



## Propriétés optiques et spectres de diffusion des cristaux d'anthracène

PAR L. COLOMBO <sup>(1)</sup> et J. P. MATHIEU,

Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne, Paris.

**Sommaire.**—Détermination des polarisabilités principales de la molécule d'anthracène. Étude du spectre Raman d'un monocristal. Interprétation du spectre de basse fréquence par la théorie de Kastler et Rousset.

### Préparation et orientation des cristaux.

La structure du cristal d'anthracène a été étudiée aux rayons X par Robertson (1950). La maille élémentaire monoclinique appartient au groupe de symétrie  $C_{2h}$  et contient  $Z = 2$  molécules.

Les monocristaux étudiés ont été obtenus par refroidissement lent du liquide (méthode de Bridgmann), le produit étant précédemment purifié par deux cristallisations et une distillation dans le vide. Les parties monocristallines avaient un volume de quelques centimètres cubes. Ces cristaux sont rarement limpides et les axes optiques sont trop écartés pour qu'on puisse les voir simultanément dans le champ. Ces deux faits rendent difficile la distinction entre l'axe  $X$  (bissectrice aiguë) et l'axe  $Z$  (bissectrice obtuse). Ces données sont essentielles pour les spectroscopies Raman et infrarouge. Nous avons donc cherché un procédé qui permette de repérer les axes des indices sans observation des lignes isochromatiques, en se servant de l'extinction au microscope polarisant. Le plan de repère utilisé était le plan de clivage parfait qui se présente suivant la face (001). Il est facile à repérer, car il forme des stries sur la face (010), coïncidant avec le plan des axes optiques (Benel, 1940).

Un échantillon est orienté avec des faces deux à deux perpendiculaires aux axes optiques  $A_1$  et  $A_2$ , et les deux restantes parallèles au plan (010) (fig. 1). Les arêtes inclinées de ce parallélépipède font entre elles les angles correspondant aux angles des axes optiques. La mesure directe donne  $2V = 87^\circ \pm 1^\circ$ . Le calcul de  $2V$  à partir des indices du cristal, pour  $\lambda = 5780 \text{ \AA}$  :  $n_g = 2,19$  ;  $n_m = 1,80$  ;  $n_p = 1,56$  (Obreimov et Prihotko, 1948), donne  $2V = 89^\circ$ .

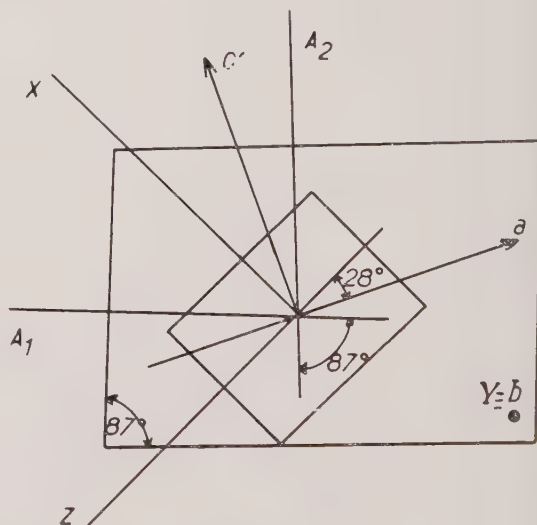


FIG. 1. — Axes optiques et axes cristallographiques de l'anthracène.

(1) Actuellement à l'Institut « Ruder Bošković », Zagreb, Yougoslavie.

L'angle  $\varphi = 28^\circ$  (fig. 1) que font les traces du plan de clivage  $a$  et du plan normal à l'axe  $X$  a été mesuré par l'extinction au microscope polarisant. C'est le procédé qu'on peut toujours appliquer pour repérer la direction de l'axe  $X$ .

De cette façon, on a pu déterminer les cosinus directeurs des axes  $X, Y, Z$  par rapport au trièdre  $a, b, c'$  (tableau I). Les cosinus directeurs du trièdre  $U, V, W$  lié à la molécule plane ( $U$  : grand axe,  $W$  : normale au plan) par rapport aux axes  $a, b, c'$  sont donnés par Robertson (tableau II). On en déduit les cosinus directeurs qui relient les trièdres  $UVW$  et  $XYZ$  (tableau III).

TABLEAU I.

COS	$X$	$Y$	$Z$
$a$	— 0,47	0	0,88
$b$	0	1	0
$c'$	0,88	0	0,47

TABLEAU II.

COS	$a$	$b$	$c'$
$U$	— 0,49	— 0,12	0,86
$V$	0,32	0,89	0,31
$W$	0,81	— 0,43	0,40

TABLEAU III.

COS	$X$	$Y$	$Z$
$U$	0,99	— 0,12	— 0,03
$V$	0,12	0,89	0,43
$W$	— 0,02	— 0,43	0,90

### Calcul des réfractivités principales de la molécule.

Les réfractivités principales  $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$  de la maille peuvent être calculées à partir des indices principaux par la formule de Lorentz-Lorenz :

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i = \frac{4\pi}{3} \frac{A\rho}{M} \alpha_i$$

$$A = 6.10^{23}; M = 178,22; \rho = 1,25 \text{ g.cm}^{-3};$$

$$\frac{3M}{4\pi A\rho} = 0,568.10^{-22} = k.$$

Le cristal étant positif, on a :  $n_o = n_x$ ;  $n_m = n_y$ ;  $n_p = n_z$  et pour les réfractivités on obtient :

$$\alpha_x = 0,558.k \quad \alpha_y = 0,427.k \quad \alpha_z = 0,325.k$$

Désignons par  $(a_x, a_y, a_z), (b_x, b_y, b_z), (c_x, c_y, c_z)$  les cosinus directeurs des axes  $U, V, W$  par rapport au trièdre  $WXYZ$ , que nous avons donnés dans le tableau III.

L'hypothèse que l'ellipsoïde des réfractivités de la molécule dans le cristal ne diffère de celui de la molécule isolée que par la longueur des axes, semble être mieux applicable ici qu'au cas du naphthalène, car on a  $c_x \approx 0$  et  $a_z \approx 0$ , tandis que, pour le naphthalène, on avait seulement  $c_x = 0$ .

Les réfractivités principales  $g_U, g_V, g_W$  doivent satisfaire aux quatre relations (Rousset, 1947) :

$$\begin{aligned} a_x^2 g_U + b_x^2 g_V + c_x^2 g_W &= \alpha_x \\ a_y^2 g_U + b_y^2 g_V + c_y^2 g_W &= \alpha_y \\ a_z^2 g_U + b_z^2 g_V + c_z^2 g_W &= \alpha_z \\ a_x a_z g_U + b_x b_z g_V + c_x c_z g_W &= 0. \end{aligned} \quad (I)$$

La condition pour que les équations du système (I) soient compatibles est que son déterminant soit nul. Puisque  $a_z \approx 0, c_x \approx 0$ , et  $b_x b_z = 0,05$ , cette condition est approximativement satisfaite.

Les réfractivités calculées à partir du système (I) sont :  $g_U = 0,561.k$ ;  $g_V = 0,455.k$ ;  $g_W = 0,297.k$ .

### Spectre de diffusion.

Un cristal, obtenu par refroidissement lent du liquide, a été taillé en forme de parallélépipède d'arêtes parallèles aux axes du trièdre  $WXYZ$ . Nous avons donné à ce trièdre différentes orientations dans le trièdre d'observation  $Oxyz$  ( $Ox$  direction d'éclairement,  $Oy$  direction de diffusion) et séparé par un prisme de Wollaston dans le rayonnement diffusé les composantes vibrant suivant  $Ox$  (dénnoté  $i$ ) et suivant  $Oz$  (dénnoté  $I$ ). Les clichés ont été pris sur un spectrographe Huet à deux prismes, d'ouverture  $f/1,9$ . L'anthracène a une forte fluorescence dans la région de 4350 Å. Aussi avons-nous pris pour raie excitatrice la raie verte du mercure, de longueur d'onde 5460 Å, isolée par un filtre Wratten W 77. Le spectrographe donne au voisinage de cette raie une dispersion de 40 Å par millimètre (où  $20 \text{ cm}^{-1}$  par 100 microns)

et, au voisinage de 6 000 Å, de 80 Å par millimètre. Les plaques photographiques étaient Gevapan 36 et Agfa Wolfen Panchro.

Les  $3N - 3 = 141$  vibrations fondamentales de la maille donnent, d'après les règles de sélection (Mathieu, 1945), 72 vibrations actives en diffusion, 36 de type  $A_g$  et 36 de type  $B_g$ . Leur étude se simplifie lorsqu'on fait certaines approximations que l'expérience a montrées valables dans le cas des cristaux moléculaires, en particulier lorsqu'on les divise en vibrations internes et vibrations externes.

### Vibrations internes.

Elles dérivent des vibrations fondamentales de la molécule libre. Le spectre Raman de

Mais l'expérience montre (tableau V) que les raies Raman du liquide ne donnent pas de doublets dans le cristal. On en conclut que le couplage est très faible et que les actions intermoléculaires sont négligeables devant les forces intramoléculaires. Nous pouvons donc admettre avec une bonne approximation que le tenseur de polarisabilité dérivé est, pour chaque vibration interne, le même dans la molécule libre ou dans la molécule incluse dans le cristal. Ramenons aux axes  $X, Y, Z$  de la maille, par l'intermédiaire du tableau III, les tenseurs relatifs aux divers types de vibrations internes rapportés aux axes  $U, V, W$ . Nous obtenons les composantes  $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{xy}$ , etc., dont les carrés donnent les tableaux d'intensité théoriques suivants pour les divers types :

TABLÉAU IV.

$A_g$									
$\begin{vmatrix} 0,96 \varepsilon_{UU}^2 \\ 0,01 (\varepsilon_{UU}^2 + \varepsilon_{VV}^2) \\ 0 \end{vmatrix}$		$\begin{vmatrix} (0,64 \varepsilon_{VV}^2 + 0,03 \varepsilon_{WW}^2) \\ 0,15 (\varepsilon_{VV}^2 + \varepsilon_{WW}^2) \end{vmatrix}$		$\begin{vmatrix} (0,66 \varepsilon_{WW}^2 + 0,03 \varepsilon_{VV}^2) \end{vmatrix}$					
$B_{1g}$			$B_{2g}$			$B_{3g}$			
$\begin{vmatrix} 0,06 \\ 0,76 & 0,04 \\ 0,18 & 0,01 & 0 \end{vmatrix}$	$\varepsilon_{UV}^2$		$\begin{vmatrix} 0 \\ 0,16 & 0,01 \\ 0,79 & 0,01 & 0 \end{vmatrix}$	$\varepsilon_{VW}^2$		$\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0,01 & 0,59 & 0,60 \end{vmatrix}$	$\varepsilon_{WU}^2$		

l'anthracène en solution a été étudié par Manzoni-Ansidei (1937) qui n'a pas mesuré la polarisation des raies et n'a donné aucune attribution.

La molécule anthracène est plane ; elle appartient au groupe de symétrie  $D_{2h}$ . Le nombre total de ses vibrations fondamentales est  $3 \times 24 - 6 = 66$ . Les règles de sélection pour le groupe  $D_{2h}$  (Herzberg, 1945) permettent de prévoir 12 vibrations fondamentales de type  $A_g$ , 11 de type  $B_{1g}$ , 6 de type  $B_{2g}$ , 4 de type  $B_{3g}$ , si l'on adopte pour la molécule le système d'axes principaux  $UVW$  et les composantes du tenseur de polarisabilité dérivé sont les suivantes :

$$A_g : \varepsilon_{UU}, \varepsilon_{VV}, \varepsilon_{WW}; B_{1g} : \varepsilon_{UV}; B_{2g} : \varepsilon_{VW}; B_{3g} : \varepsilon_{WU}.$$

Dans la maille, chacune des deux molécules n'a plus qu'un centre de symétrie et les vibrations moléculaires actives en Raman appartiennent toutes à un même type de symétrie  $g$ . Chacune de ces vibrations donne en principe, par couplage, une vibration  $A_g$  et une vibration  $B_g$  du groupe  $C_{2h}$  de la maille.

Le tableau V donne les fréquences des raies Raman observées dans les spectres de la solution et du cristal, ainsi que les types des raies obtenus, pour le cristal, en comparant les intensités observées avec les prévisions théoriques contenues dans le tableau IV.

TABLÉAU V.

Solution..	400	474	522	577		652
Cristal ..	397	475	522		606	655
Type . . .	$B_{1g}$	$A_{1g}$	$A_{1g}$		$A_{1g}$	$B_{1g}$
Solution..	745	852	1 012	1 130		1 178
Cristal ..	749		1 009		1 165	1 175
Type . . .	$A_{1g}?$		$B_{1g}$		$A_{1g}$	
Solution..		1 262	1 324	1 397		1 444
Cristal ..	1 188	1 261		1 403	1 413	1 439
Type . . .	$B_{1g}$	$A_{1g}?$		$A_{1g}$	$A_{1g}$	$B_{1g}$
Solution..	1 481	1 520	1 551	1 603		1 631
Cristal ..	1 481		1 555	1 603		1 632
Type . . .	$B_{1g}$		$A_{1g}$			$B_{1g}$

### Vibrations externes.

Le spectre de basse fréquence de l'anthracène a été étudié par Frühling (1950). Il a

trouvé trois raies qu'il a attribuées aux pivotements autour des trois axes d'inertie :

Axe de pivotement	U	V	W
$\sigma \text{ cm}^{-1}$	120	68	58

La forme des tenseurs  $[\pi]$  qui déterminent ces pivotements s'obtient en tenant compte des amplitudes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , des réfractivités principales  $g_U$ ,  $g_V$ ,  $g_W$  et de la direction de la vibration incidente. Pour les pivotements autour des axes  $U$ ,  $V$ ,  $W$  de la molécule, nous avons les trois tenseurs relatifs au trièdre  $OUVW$  :

AXE DE PIVOTEMENT $[\pi]$	U	V	W
	$E_U$ $E_V$ $E_W$	$E_U$ $E_V$ $E_W$	$E_U$ $E_V$ $E_W$
$M_U$		$\beta (g_U - g_W)$	$\gamma (g_U - g_V)$
$M_V$	$\alpha (g_V - g_W)$		$\gamma (g_U - g_V)$
$M_W$	$\alpha (g_V - g_W)$	$\beta (g_U - g_W)$	

Ces tenseurs doivent être transformés en tenseurs relatifs aux axes  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  du cristal et désignés par  $[\epsilon]_U$ ,  $[\epsilon]_V$ ,  $[\epsilon]_W$ , selon l'axe autour duquel se fait le pivotement. Les tableaux d'intensité, dont les termes sont proportionnels aux carrés des composantes des tenseurs  $[\epsilon]_U$ ,  $[\epsilon]_V$ ,  $[\epsilon]_W$ , sont les suivants :

Si l'on tient compte des couplages entre les deux molécules de la maille, chaque tenseur et chaque tableau d'intensité se décompose en deux, l'un relatif aux pivotements symétriques par rapport à l'axe binaire, l'autre aux pivotements antisymétriques (Rousset, 1947).

Du point de vue expérimental, les intensités des raies obtenues ont été évaluées à l'œil, comme celles des raies internes. Le fond continu, très important, a rendu souvent difficile l'évaluation d'intensité, mais la comparaison des deux composantes a permis de

distinguer toujours la plus forte des deux.

Le tableau VI permet de comparer la théorie à l'expérience. Nous formerons deux colonnes, l'une contenant seulement les termes du tenseur symétrique (s), l'autre contenant les termes du tenseur antisymétrique (a).

Par comparaison avec les termes théoriques,

$[\epsilon]_U^2$	$E_X$	$E_Y$	$E_Z$	$[\epsilon]_V^2$	$E_X$	$E_Y$	$E_Z$	$[\epsilon]_W^2$	$E_X$	$E_Y$	$E_Z$
$(M_X)^2$	0	0	0,01	$(M_X)^2$	0	0,17	0,79	$(M_X)^2$	0,06	0,76	0,18
$(M_Y)^2$	0	0,59	0,38	$(M_Y)^2$	0,17	0,01	0	$(M_Y)^2$	0,76	0,05	0
$(M_Z)^2$	0,01	0,38	0,60	$(M_Z)^2$	0,79	0	0	$(M_Z)^2$	0,18	0	0
	$\alpha^2 (9 \cdot 10^{-24})^2$				$\beta^2 (15 \cdot 10^{-24})^2$				$\gamma^2 (6 \cdot 10^{-24})^2$		

TABLEAU VI.

ORIENTATION DU CRISTAL	INTENSITÉS THÉORIQUES	TERMES THÉORIQUES POUR LE PIVOTEMENT						RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX					
		U		V		W		U		V		W	
		s	a	s	a	s	a	130	90	73	68	44	30
X Y Z	$I = \epsilon_{ZZ}^2 + \epsilon_{ZY}^2$	F	m	o	o	o	o	F	f	m	m	o	m
x y z	$i = \epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{xy}^2$	f	o	F	m	m	F	ttf	tf	m	m	F	F
X Z Y	$I = \epsilon_{ZY}^2 + \epsilon_{YZ}^2$	F	m	f	o	f	o	F	o	f	f	tf	tf
x z y	$i = \epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{xy}^2$	f	o	F	m	m	F	ttf	tf	m	m	m	m
Z Y X	$I = \epsilon_{XX}^2 + \epsilon_{XY}^2$	o	o	o	m	f	F	o	ttf	o	m	F	o
z y x	$i = \epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{xy}^2$	f	m	F	o	m	o	m	f	m	o	o	m
Z X Y	$I = \epsilon_{YY}^2 + \epsilon_{YX}^2$	F	o	f	m	f	F	o	m	o	f	m	o
z x y	$i = \epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{xy}^2$	f	m	F	o	m	o	F	o	F	o	o	F



l'attribution suivante des six raies observées paraît convenable :

$U_a$  : ( $130\text{ cm}^{-1}$ ) ;  $U_s$  : ( $90\text{ cm}^{-1}$ ) ;  $V_s$  : ( $73\text{ cm}^{-1}$ ) ;  
 $V_a$  : ( $68\text{ cm}^{-1}$ ) ;  $W_a$  : ( $44\text{ cm}^{-1}$ ) ;  $W_s$  : ( $30\text{ cm}^{-1}$ ).

Les raies  $73$  et  $68\text{ cm}^{-1}$  sont assez larges et difficiles à distinguer sur les clichés correspondant aux deux premières orientations. Les raies à  $130\text{ cm}^{-1}$  et surtout à  $90\text{ cm}^{-1}$  sont faibles.

## BIBLIOGRAPHIE

BENEL (1940). — Thèse, Bordeaux.

FRÜHLING (1951). — *Ann. Phys.*, Fr., 6, 474.

HERZBERG (1945). — *Infrared and Raman Spectra*, Van Nostrand, New York.

MANZONI-ANSIDEI (1937). — *Redd. Accad. Lincei*, 26, 166.

MATHIEU (1945). — *Spectres de vibration*, Hermann, Paris.

OBREIMOV et PRIHOTKO (1948). — *Zh. eksper. teor. Fiz.*, S. S. S. R., 18, 409.

ROBERTSON (1950). — *Struct. Rep.*, 13, 555.

ROUSSET (1947). — *La diffusion de la lumière par les molécules rigides*, éd. C. N. R. S., Paris.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.  
 (1960). LXXXIII, 254-6.

## Nouvelle méthode de différenciation entre calcite et dolomite

PAR J. C. GOÑI,

Escola de geologia, Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brésil.

**Sommaire.** — On décrit une méthode nouvelle de différenciation entre la calcite et la dolomite, basée sur le fait que la calcite acquiert une vive fluorescence, lorsqu'elle est attaquée par une solution de sels d'uranium, après avoir été traitée avec une solution de phosphate d'ammonium. On compare ensuite cette méthode avec celle au chromate d'argent.

A) **Introduction.** — La différenciation entre calcite et dolomite constitue un problème de grand intérêt minéralogique et lithologique.

La distribution en association souvent intime de ces deux espèces dans la croûte terrestre et la difficulté de les différencier par voie optique ont conduit divers auteurs à proposer des méthodes de coloration sélective plus ou moins valables, celles même qu'avec de légères variantes on emploie actuellement.

La nouvelle méthode que nous décrivons et que nous avons mise au point n'est pas

colorimétrique ; basée sur l'observation de la fluorescence, elle augmente la sensibilité et la netteté dans la distinction macro et microscopique de ces carbonates.

Les méthodes thermiques, si elles permettent de détecter et de doser de très petites quantités de ces minéraux (Cuthbert-Rowland (1947), Rowland-Beck (1951), Schwob, Y. (1950), etc.), ne mettent pas en évidence l'arrangement réciproque des constituants de la roche, observation fondamentale du point de vue lithologique et géochimique.

Les méthodes de coloration sélective, très employées dans les minéraux argileux, n'ont pas évolué dans le domaine des carbonates, le travail de compilation de Rodgers (1940) étant encore d'actualité.

Teodorovich (1955) fait mention de travaux soviétiques dont nous n'avons pas pu avoir connaissance, basés sur l'identification de la calcite dans des roches dolomitiques par corrosion de sections polies avec une solution à 2 % de HCl (Belyankin-Lapin-Ostvoski).

Dernièrement, Megnien (1957) effectua une révision sommaire des méthodes existantes et proposa une modification à l'ancienne méthode de sensibilisation au nitrate de cuivre, de Mahler, mais il ne mentionne pas la méthode au chromate d'argent.

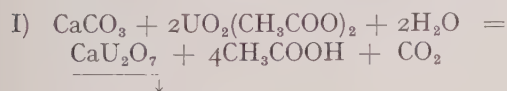
C'est dans ces travaux, ainsi que dans l'étude classique de Holmes (1921), qu'on peut trouver la bibliographie relative à ce problème.

**B) Principe de la méthode.** — Notre méthode par fluorescence est basée sur le fait qu'en mettant des cristaux de calcite et dolomite en contact avec une solution saturée d'acétate d'uranyle  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  il se forme un précipité jaune, probablement d'uranate de calcium  $[\text{CaU}_2\text{O}_7]$ , uniquement sur la calcite.

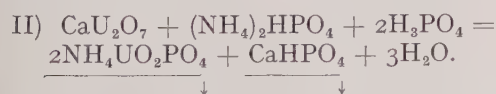
Ce précipité, mis en contact avec une solution diluée de phosphate acide d'ammonium  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ , se transforme en un dépôt jaune verdâtre, qui, une fois sec, a une fluorescence très vive, analogue à celle de l'autunite. Les cristaux de calcite sont les seuls qui acquièrent cette fluorescence intense ; des essais effectués sur des échantillons purement dolomitiques ont donné des résultats négatifs.

Il est ainsi possible de déceler de très petits cristaux de calcite dispersés dans une masse dolomitique.

Les mécanismes chimiques possibles seraient :



et par immersion dans la solution phosphatée :



Pendant les opérations citées, on observe la formation de produits microcristallins au sein des réactifs. Nous les attribuons, dans

l'étape I, à l'acétate de calcium  $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  résultant de la neutralisation de l'acide correspondant par la calcite et, dans la seconde étape, à la formation de  $[\text{CaPO}_4\text{H}]$ , précipité blanchâtre, qui augmente à mesure qu'on utilise la solution de phosphate, au point d'exiger, à un moment donné, de renouveler celle-ci.

Par manque de réactifs, nous n'avons pu essayer l'utilisation directe d'une solution de  $[\text{UO}_2\text{HPO}_4]$ , qui permettrait peut-être d'agir en une seule étape.

**C) Technique utilisée.** — Pour les lames minces, après les avoir amenées à l'épaisseur standard (15-20  $\mu$ ) et avant de mettre la lamelle couvre-objet, on nettoie soigneusement la surface avec de l'eau, puis avec de l'alcool éthylique qu'on laisse évaporer ; on immerge ensuite dans une solution saturée d'acétate d'uranyle. Cette solution est placée dans une étuve maintenue constamment à 50° (cette température n'affecte pas le degré de cuisson du baume du Canada) et on laisse en contact pendant quinze minutes en agitant doucement. On plonge ensuite la lame pendant deux minutes environ dans de l'eau distillée, également conservée à 50° C, pour éliminer l'excès de réactif. Enfin on fait agir pendant quinze minutes une solution de phosphate acide d'ammonium à 10 % en agitant doucement. Passé ce temps, on lave plusieurs fois à l'eau distillée, puis on sèche à 50°. De cette façon la surface se trouve prête à être observée en lumière ultraviolette. Pendant toutes les opérations décrites, on doit prendre soin d'éviter de toucher la surface de la lame mince. Pour des sections polies, la technique employée est la même, mais le poli de la surface peut être plus grossier que pour l'observation courante en réflexion.

Pour ces essais on a utilisé une lampe à ultraviolet, du type « Quarzlampen, Ges. m. b. H. Hanau. 110 V, 0,24-0,12 A ».

Que ce soit avec des lames minces ou des sections polies, en utilisant la lumière fluorescente par réflexion, il est parfaitement possible d'employer la platine d'intégration et de réaliser les comptages habituels. L'absorption par l'optique du statif n'empêche pas les observations (bien qu'elle atténue l'intensité de la fluorescence) ; nous avons pu ainsi effectuer des mesures comparatives entre cette méthode et celle au chromate d'argent, et en vérifiant par les résultats d'analyses chimiques quantitatives, tous effectués avec le même échantillon.

La technique au chromate d'argent, utilisée par nous est — avec de légères modifications — celle employée par Winchell (1939).

D) **Conclusions.** — Nous croyons que la méthode proposée présente des avantages sur celle au chromate d'argent car :

a) Il n'y a pas de noircissement avec le temps.

b) Si le calcaire à essayer contient — comme c'est fréquent — des minéraux du groupe des serpentines, ceux-ci absorbent partiellement les sels d'argent, restent imprégnés d'une coloration marron, facile à confondre, après peu de temps, avec celle produite par le chromate d'argent sur la calcite. Au contraire, le traitement que nous proposons, ne provoque aucune fluorescence des minéraux du groupe des serpentines.

c) Dans le cas de calcaires dolomitiques de couleur foncée, il est difficile d'effectuer la distinction macro et microscopique entre les cristaux de calcite colorés à l'aide du chromate d'argent et ceux de dolomite. Au contraire, la fluorescence jaune intense, spécifique de la cal-

cite, se distingue de la couleur originale de la roche.

d) L'estimation (qualitative) de la teneur en calcite et sa forme de distribution dans la dolomite est beaucoup plus facile à établir en utilisant la fluorescence que la pigmentation. Il en est de même pour le comptage au microscope.

e) Les deux méthodes sont également sélectives dans la détection de la calcite et donnent des résultats négatifs pour la dolomite. Elles sont aussi indépendantes de la grosseur du grain, la calcite pouvant être observée très nettement même lorsqu'elle n'apparaît qu'en veines très fines dans la dolomite.

Ces conclusions dérivent d'une étude comparative réalisée sur quinze échantillons de roches calcaires d'origine diverse (sédimentaires à métamorphiques), choisies de manière à représenter les variations de texture et structure les plus fréquentes (marbres saccharoïdes, concrétions, etc.), de grain variable et avec des teneurs en calcite très variées.

## BIBLIOGRAPHIE

CUTHBERT, F. et ROWLAND, R. (1947). — *Amer. Mineral.*, 32, III.  
 GREGG, S. J. (1951). — *The Surface Chemistry of Solids*, Chapman and Hall, Londres.  
 HOLMES, A. (1921). — *Petrographic Methods and Calculations*, Th. Murby, Londres.  
 LEROY, L. (1951). — *Subsurface Geology Methods*, Colorado School of Mines Publ.  
 MEGNIEN, Cl. (1957). — *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6<sup>e</sup> série, 7, 27.

RODGERS, J. (1940). — *Amer. J. Sci.*, 238, 788.  
 ROWLAND, R. et BECK, C. (1951). — *Shell Oil Co. Expl. Research. Div.*, publ. n° 13.  
 SCHWOB, Y. (1950). — *Rev. Matériaux Constr.*, publ. n° 22, 1-105.  
 TEODOROVICH, G. (1955). — *Trans. Petrol. Inst. Acad. Sci., U. R. S. S.* (cité dans *Int. Geol. Rev.*, 1, n° 3, 50).  
 WINCHELL, A. (1939). — *Elements of Optical Mineralogy*, 1, J. Wiley, New York.

## Effet des rayonnements sur les propriétés électriques du fluorure de lithium

PAR P. BERGÉ ET G. BLANC,

Centre d'Études Nucléaires de Saclay.

**Sommaire.**—La technique mise au point précédemment pour la détermination de la conductibilité du fluorure de lithium non irradié a été appliquée à l'étude des comportements électriques d'échantillons irradiés aux  $\gamma$  et aux neutrons thermiques.

L'irradiation aux  $\gamma$  diminue la conductivité. Le revenu thermique, sans cinétique apparente, peut s'interpréter en termes d'un complexe instable bâti par irradiation à partir du couple déjà décrit  $Mg^{++}$ , lacune lithium induite. L'irradiation aux neutrons produit des effets plus complexes se manifestant au-delà de  $10^{15}$  nvt par l'augmentation de la conductivité et par un revenu en deux stades. Le premier s'accompagne d'une diminution de la conductivité correspondant probablement à l'élimination progressive de porteurs excédentaires liés, créés par irradiations. Le deuxième stade correspond au retour de la conductivité, à son comportement avant irradiation par un mécanisme de dépiégeage des porteurs normalement en équilibre thermodynamique.

### CONDITIONS D'IRRADIATION.

L'irradiation aux  $\gamma$  est faite à température ambiante en utilisant une source de 300 curies de cobalt-60. La position des échantillons étant géométriquement définie, la dose reçue reste proportionnelle au temps d'exposition. Les valeurs absolues des doses ont été déterminées par des mesures classiques de dosimétrie chimique.

L'irradiation aux neutrons est faite dans le flux thermique d'un réacteur à eau lourde. Elle s'accompagne donc d'une intense irradiation  $\gamma$ .

L'effet principal est dû à la réaction :



pour laquelle la section efficace est 75 barns à la composition isotopique normale.

Cette réaction amène :

— un dégagement de chaleur (2 watts par  $\text{cm}^3$  pour un flux de  $10^{12}$  neutrons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ).

— des effets d'ionisation dus au ralentissement dans l'échantillon des particules chargées ;

— des défauts atomiques complexes qui ont déjà été étudiés par d'autres méthodes (défauts ponctuels, distorsion du réseau, formation de lithium métallique) (Pério, Tournarie, Gance (1956), Lambert (1958), Lambert, Bergé, Mazières, Guinier (1960).

Il est impossible de séparer idéalement les différents facteurs. On peut en effet pratiquement éliminer par un blindage au cadmium les neutrons thermiques, ce qui permet de mettre en évidence l'influence du spectre  $\gamma$  du réacteur. Mais même si on élimine ces  $\gamma$  par des écrans de bismuth, les He et  ${}^3\text{H}$ , qui sont l'origine des défauts atomiques, provoquent inévitablement au cours de leur ralentissement des effets d'ionisation dont on ne peut négliger l'influence.

Le but de cette étude n'est donc pas de décrire la nature des défauts formés, mais leur influence globale sur certaines propriétés macroscopiques, notamment la conductivité électrique et l'absorption optique et l'évolution de celles-ci au cours des traitements thermiques.

Les méthodes de mesures et la préparation



des échantillons ont été décrites précédemment <sup>(1)</sup> (Bergé (1960)).

Le comportement des échantillons irradiés aux rayons  $\gamma$  et aux neutrons ne devient ohmique qu'au-dessus de 80° C environ. Nos mesures donnent directement le courant électrique à travers un échantillon et dans des conditions expérimentales données (tension appliquée, température, etc). En dessous de 80° C nous utilisons ce résultat expérimental brut ; au-dessus on peut en tirer une conductivité  $\sigma = \frac{I}{R} \times \frac{l}{S}$ .

#### COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE A TEMPÉRATURE AMBIANTE.

L'irradiation aux  $\gamma$  abaisse considérablement la conductivité massique. En extrapolant les données à moyenne température on trouverait pour 20° C et une dose de  $10^7$  roentgens une conductivité de  $\approx 4 \cdot 10^{-18} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Pour de si faibles conductivités, les effets de surface deviennent prépondérants et se traduisent par des irreproductibilités dans le comportement électrique.

Au contraire les échantillons irradiés aux neutrons (dose supérieure à  $10^{16}$  nvt) restent mesurables, mais leur caractéristique électrique  $I = f(V)$  présente à basse température une saturation qui rappelle celle d'une diode à vide sous-chauffée (fig. 1). De la pente à l'origine on peut déduire une conductivité initiale  $\sigma_0$  et de la pente asymptotique une conductivité  $\sigma_\infty$  qui représente la contribution ohmique à la conductivité de l'échantillon. La figure 2 donne l'évolution de ces deux paramètres en fonction de la température.

On constate que  $\sigma_0$  décroît légèrement, alors que  $\sigma_\infty$  a un comportement exponentiel. La partie saturable devient donc rapidement négligeable et  $\sigma_\infty$  coïncide avec l'extrapolation à basse température de la conductivité dans le domaine ohmique ( $t > 80^\circ \text{C}$ ). Sauf spéci-

fication, nos résultats seront donc donnés pour une température de 86,3° C. A cette température les irradiés  $\gamma$  ont encore un comportement réversible : il n'y a pas de guérison visible.

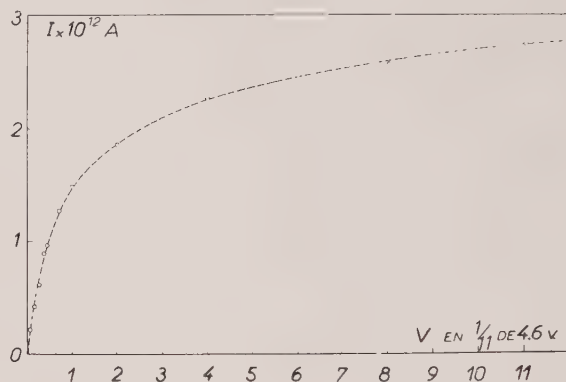


FIG. 1. — Caractéristique  $I = f(V)$  d'un cristal irradié à  $10^{18}$  nvt mesurée à la température de 31° C.

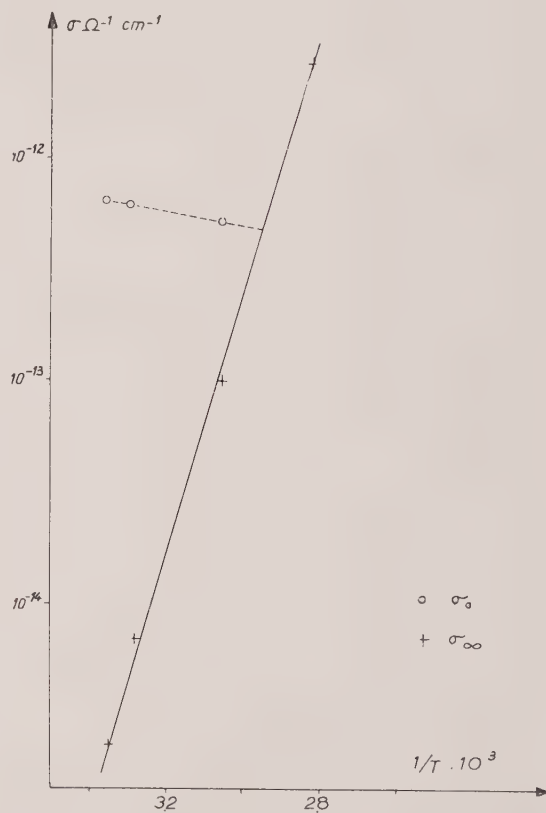


FIG. 2. — Évolution de  $\sigma_0$  et  $\sigma_\infty$  en fonction de la température ( $10^{18}$  nvt).

(1) La couche d'or mince servant à la métallisation des électrodes de mesure s'étant avérée fragile à chaud, nous l'avons remplacée par une peinture à l'argent. Celle-ci est plus résistante, mais reste susceptible de s'écailler localement, ce qui amène une modification de la surface efficace ; ceci entraîne de légères irreproductibilités dans le comportement thermique. Les résultats obtenus dans ces conditions ne peuvent plus être exploités quantitativement, mais permettent de suivre qualitativement les phénomènes.

# COMPORTEMENT ÉLECTRIQUE DANS LE DOMAINE OHMIQUE.

## Irradiation aux $\gamma$ .

Le tableau suivant donne les conductivités mesurées sur des monocristaux en fonction des doses reçues. Parallèlement nous avons déterminé le nombre de centres correspondant à la bande F (2 500 Å) d'après la formule de Smakula.

DOSE EN $r$ <sup>(1)</sup>	NON IRRADIÉ	$10^6$	$10^7$	$7 \cdot 10^7$
Conductivité $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 86,3° C .....	$3,3 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-13}$	$8,2 \cdot 10^{-14}$	$3,1 \cdot 10^{-15}$
Nombre de centres par $\text{cm}^3$ .....	0	$7,2 \cdot 10^{17}$	$1,7 \cdot 10^{18}$	$3,7 \cdot 10^{18}$

A température inférieure à 90° C, la courbe  $\log \sigma, \frac{1}{T}$  est quasi réversible avec une pente de l'ordre de 1,5 eV pour  $10^7 r$ , nettement plus élevée que pour un cristal non irradié.

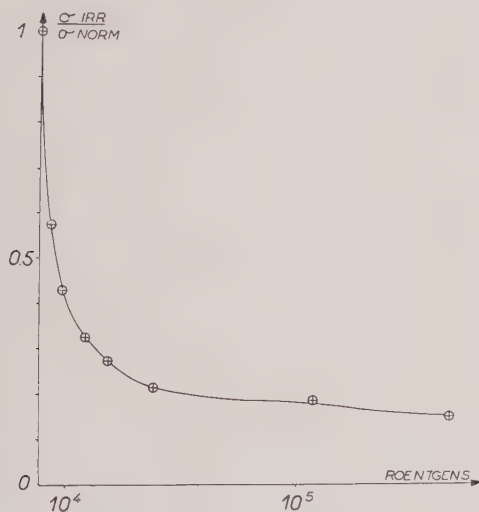


FIG. 3. — Évolution de la conductivité électrique (mesurée à 20° C) aux faibles doses d'irradiation.

(1) Pour les très faibles doses la conductivité massique reste mesurable à l'ambiante. On constate (fig. 3) que contrairement à ce qui se passe pour des doses plus élevées cette évolution initiale est très rapide et présente une pseudo-saturation.

Les effets pour ces doses étant relativement faibles nous n'en avons pas jusqu'ici poursuivi l'étude.

Cependant on ne peut la considérer comme une énergie d'activation, car dès 90° C se manifeste un processus irréversible de guérison.

## Irradiation aux neutrons.

Pour des doses supérieures à  $10^{18}$  nvt la conductivité évolue lentement même à température ambiante après sortie du réacteur (fig. 4). On ne peut donc relier quantitativement le

comportement électrique à la dose reçue et la figure 5 n'a qu'une valeur indicative. La con-

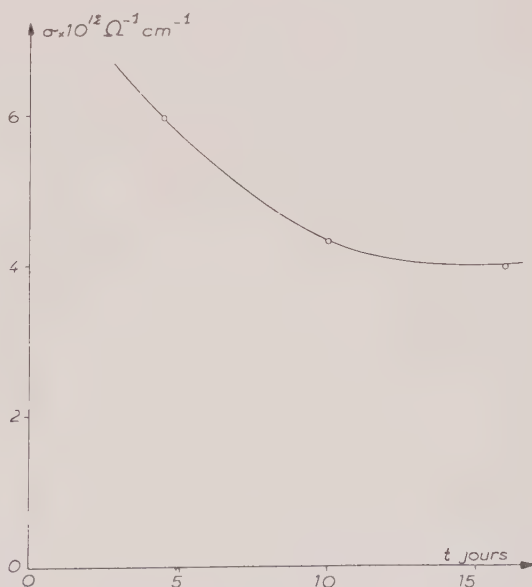


FIG. 4. — Évolution de la conductivité d'un cristal irradié à  $3 \cdot 10^{18}$  nvt en fonction du temps écoulé après sortie du réacteur.

ductivité qui décroît initialement présente un minimum vers  $10^{15}$  nvt, puis remonte ensuite au-dessus de la valeur « non irradiée » autour de quelque  $10^{17}$  nvt. La conductivité d'échantil-

lons irradiés à  $10^{18}$  nvt mesurés une semaine après leur sortie du réacteur atteint deux à trois fois celle d'un échantillon non irradié.

Ce résultat paraît normal si l'on considère que l'irradiation, créant de nombreuses lacunes tant positives que négatives, augmente le nombre des porteurs intervenant dans la conductivité.

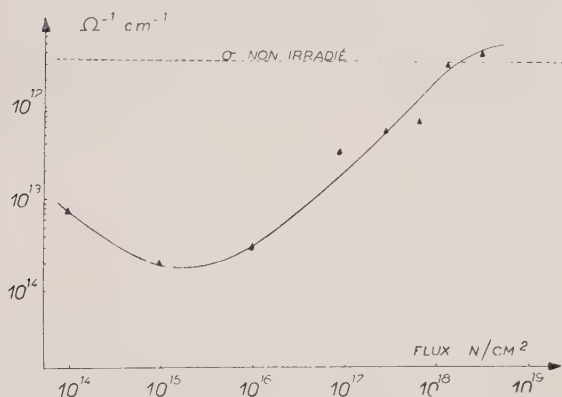


FIG. 5. — Variation de la conductivité à 86,3° C en fonction de la dose d'irradiation aux neutrons.

En général, cet effet est masqué par l'importance de l'ionisation. C'est l'efficacité particulière des alpha et tritons produits et absorbés à courte distance dans LiF qui nous a permis de le mettre en évidence.

La pente de la courbe  $\log \sigma, \frac{1}{T}$  dans le domaine 80° C, 200° C est du même ordre de grandeur ou à peine plus élevée que celle d'un échantillon non irradié ( $\approx 1,2$  eV pour  $10^{18}$  nvt).

#### GUÉRISON ÉLECTRIQUE.

Nous suivons la guérison électrique par des mesures en régime de température dynamique (vitesse de 300° C/h) et par des recuits isothermes.

Le montage pour les mesures en dynamique a été décrit précédemment (Bergé, 1960).

Pour le recuit isotherme le support d'échantillon (fig. 6) a été conçu de façon à réduire au maximum les masses thermiques parasites. Ainsi monté l'échantillon est introduit dans un four en palier de température. L'échantillon se présentant toujours en lames minces, le choc thermique n'a jamais entraîné de difficulté.

Nous avons suivi l'établissement de l'équilibre thermique en utilisant un échantillon non irradié dont le comportement avait été préalablement déterminé. Vers 300° C le régime de conductivité est atteint à 8 % près en dix minutes et à 1 % en quinze minutes. Nous n'avons

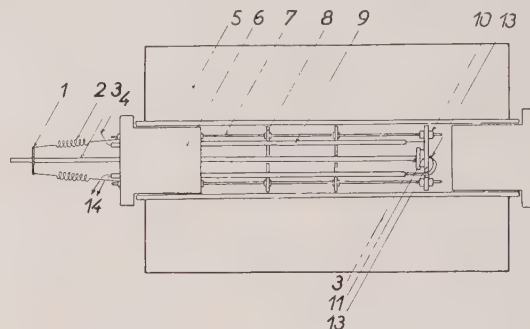


FIG. 6. — Schéma du montage mécanique pour recuit isotherme.

1. Plaque isolante. 2. Ressorts d'application. 3. Électrode centrale. 4. Sortie deuxième électrode. 5. Four. 6. Bouchon en terre réfractaire. 7. Tiges de fixation. 8. Plaque de guidage. 9. Canes en silice. 10. Isolateur en stéatite. 11. Cristal. 12. Deuxième électrode. 13. Thermocouple. 14. Sortie thermocouple.

pas réussi à réduire davantage les temps morts qui interdisent l'utilisation des comportements initiaux, par exemple pour la détermination des énergies d'activation.

#### Irradiés aux $\gamma$ .

Le comportement électrique en régime dynamique est qualitativement le même pour tous les échantillons, indépendamment de la dose reçue. La conductivité, très faible initialement, augmente progressivement et régulièrement pour rejoindre vers 400° C celle d'un cristal non irradié (fig. 7). Le cristal est alors électriquement guéri et retrouve en valeur absolue son comportement avant irradiation. A aucune température il n'est possible de mettre en évidence une évolution au cours du temps. La cinétique de guérison, si elle existe, est plus rapide que la mise en équilibre thermique : tout se passe, du point de vue de nos mesures, comme si à chaque température il y avait une guérison partielle bien définie, mais instantanée. Ceci est confirmé par le comportement au cours de cycles thermiques : montée à 150° C/h jusqu'à T, refroidissement, remontée jusqu'à

$T' > T$ , etc. On voit (fig. 8) le comportement de la conductivité au cours de tels cycles. Après interruption du premier chauffage la conductivité présente au refroidissement une portion « réversible » limitée à la température et à la conductivité obtenue au moment de l'arrêt du premier chauffage. Si on dépasse cette température, la conductivité suit la courbe extra-

Le complexe initial formé par irradiation ferait intervenir le  $Mg^{++}$ , la lacune lithium associée et en plus une « espèce » électronique (électron, trou positif...). L'annihilation mutuelle des défauts électroniques permettrait la réintroduction du  $Mg^{++}$  et de la lacune induite correspondants dans le processus normal décrit par la loi d'action de masse (Bergé, 1960).

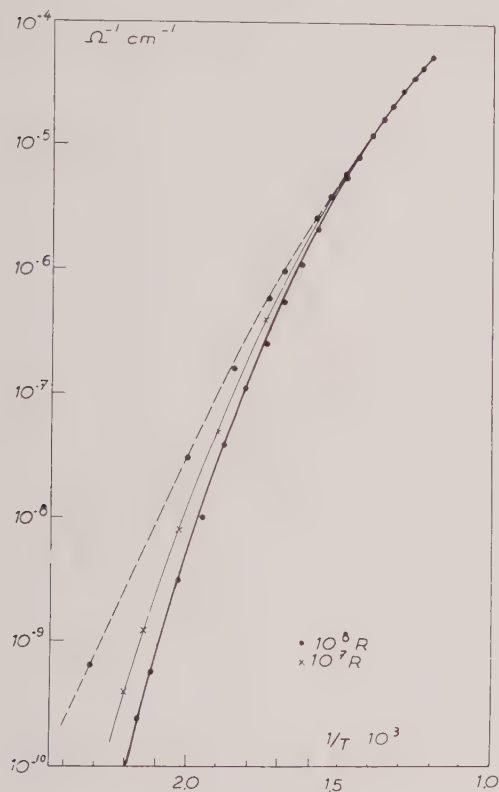


FIG. 7. — Comportement en recuit dynamique de cristaux irradiés aux  $\gamma$  (vitesse 300 °/h). La courbe pointillée correspond au comportement non irradié.

polée du premier chauffage. Le processus peut être répété à des températures successivement croissantes. De plus, les points relevés en isothermes se placent sur la courbe dynamique.

Il semble qu'à chaque température on restitue, à partir d'un complexe formé par l'irradiation, un nombre déterminé de porteurs à une statistique thermodynamique réversible, responsable de la conductivité, par exemple :

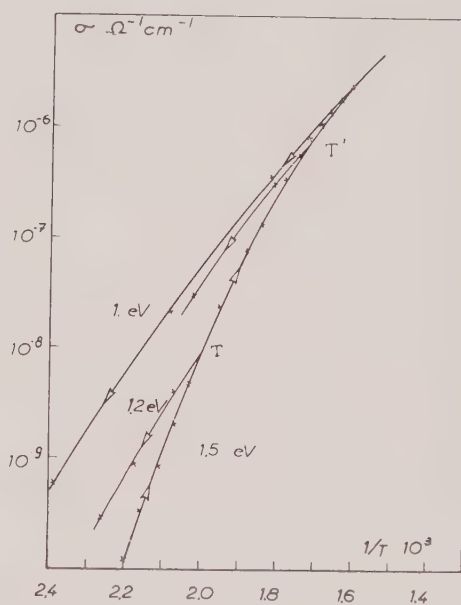
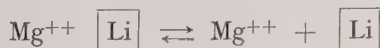


FIG. 8. — Guérison par étapes successives d'un cristal irradié aux  $\gamma$  ( $7.10^7$  roentgens).

Cette interprétation sera développée dans une publication à venir traitant des propriétés optiques du fluorure de lithium irradié.

#### Irradiés aux neutrons.

Par opposition au comportement des irradiés aux  $\gamma$ , le revenu thermique des cristaux irradiés aux neutrons obéit à une cinétique observable. Pour un échantillon typique irradié à  $2.10^{18}$  nvt, la portion initiale — jusqu'à

205° C — de la courbe  $\log \sigma - \frac{1}{T}$  est sensi-

blement linéaire et « quasi réversible » pour un régime de montée en température de 300° C/h. Dans ce domaine, on peut estimer que, la cinétique restant très lente, on observe uniquement le comportement thermique des porteurs de conductivité. La pente, d'environ 1,2 eV, légè-



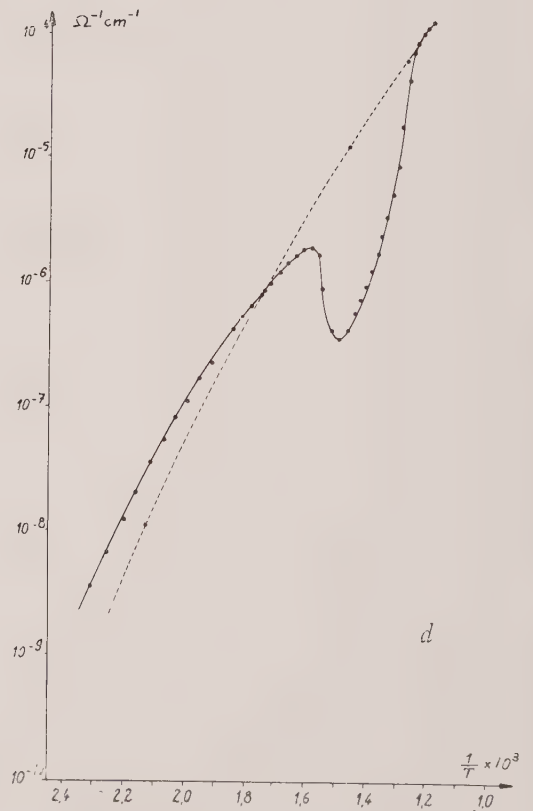
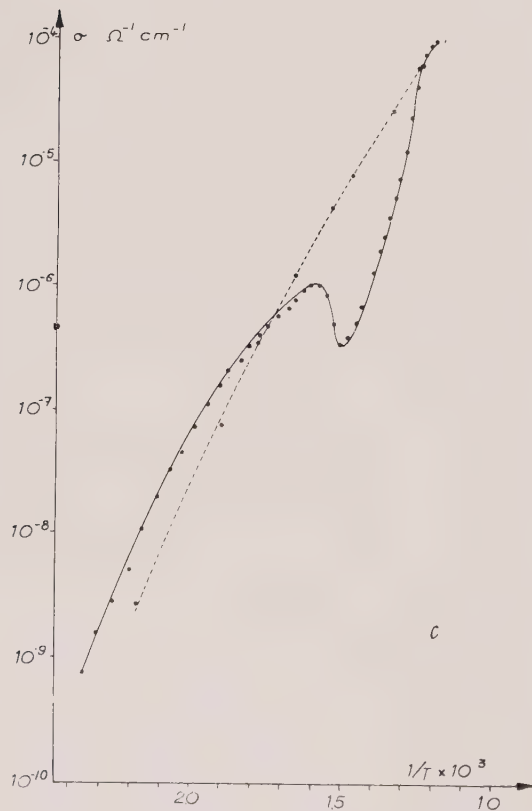
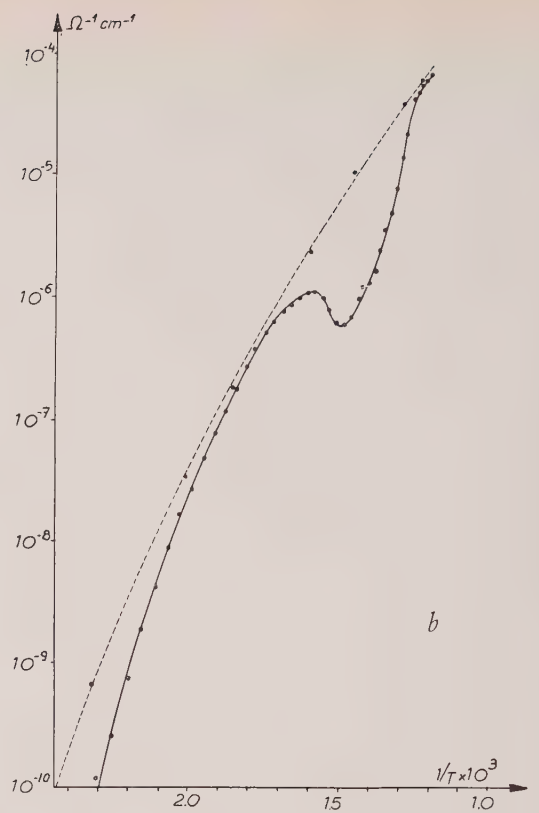
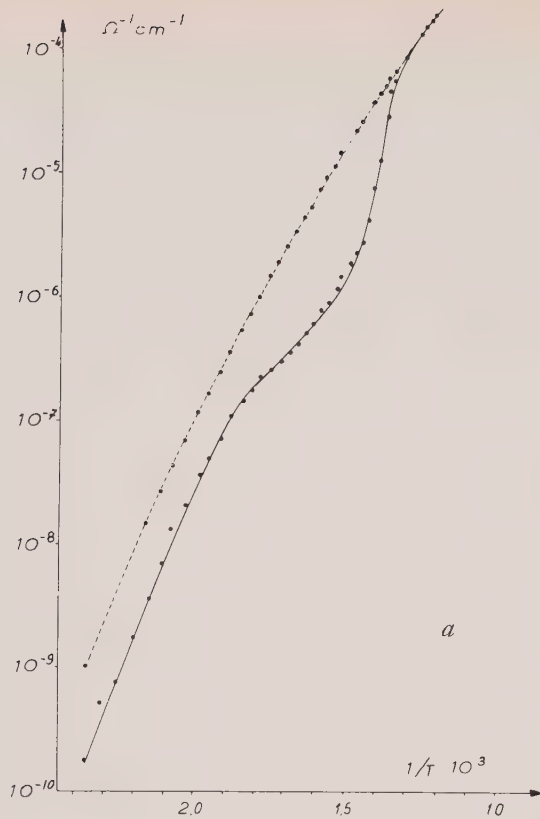


FIG. 9. — Comportement en recuit dynamique de cristaux irradiés aux neutrons (vitesse 300°/h) :

— trait continu : montée en température, — trait pointillé : descente en température.

- a)  $3 \cdot 10^{17}$  nvt (5 ans après sortie du réacteur),  
 b)  $1,6 \cdot 10^{18}$  nvt (3 ans après sortie du réacteur),

- c)  $8 \cdot 10^{17}$  nvt (1 mois après sortie du réacteur),  
 d)  $3 \cdot 10^{18}$  nvt (8 jours après sortie du réacteur),

rement supérieure à celle d'un non irradié, ne peut pas être attribuée à la simple mobilité des lacunes lithium excédentaires (0,7 eV) (en considérant que celles-ci restent encore responsables de la conductivité). Il faudrait donc admettre que les lacunes lithium créées par irradiation sont associées dans un complexe.

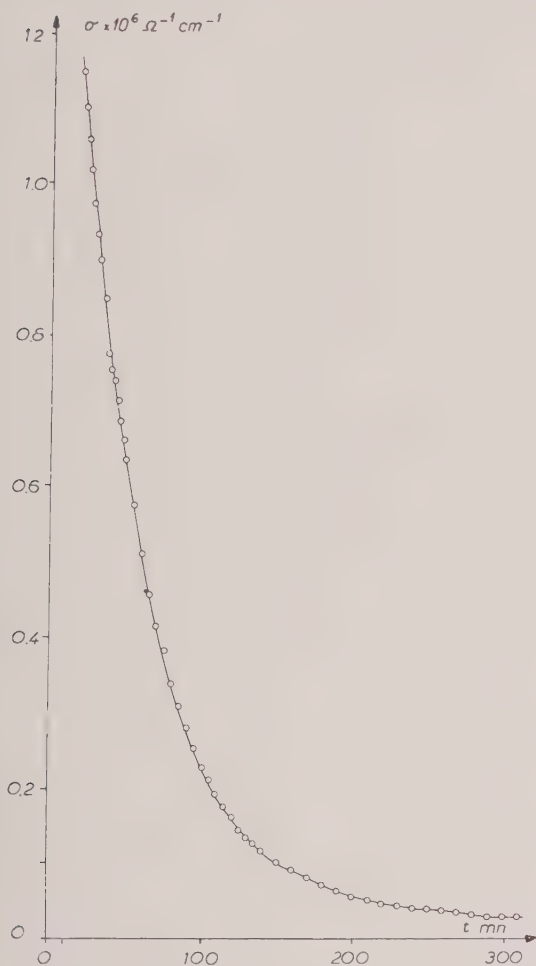


FIG. 10. — Recuit isotherme d'un cristal irradié à  $2.10^{18}$  nvt à  $328^{\circ}$  C.

Des données optiques qui seront développées ultérieurement permettraient d'identifier ce complexe à un couple lacune lithium — lacune fluor jouant un rôle analogue au couple  $Mg^{++}$  — lacune lithium dans le cristal non irradié (Bergé (1960)).

Au-dessus de  $250^{\circ}$  C la pente diminue progressivement pour s'annuler vers  $350^{\circ}$  C ; au-

delà de ce point la conductivité décroît, atteint un minimum vers  $400^{\circ}$  C, puis rejoint la caractéristique ( $\log \sigma, \frac{1}{T}$ ) du cristal non irradié qu'elle suit ensuite réversiblement. Ce deuxième stade de guérison comporte également une cinétique et s'accompagne de la décoloration du cristal (1).

La décroissance de la conductivité au cours du recuit thermique est spécifique de l'irradiation aux neutrons (2). Cet effet est d'autant plus accentué que la dose est élevée et le cristal plus « frais » (voir fig. 9 a, b, c, d).

Dans la première partie quasi linéaire ( $t < 205^{\circ}$  C), la pente (1,5 eV pour  $10^{16}$  nvt)

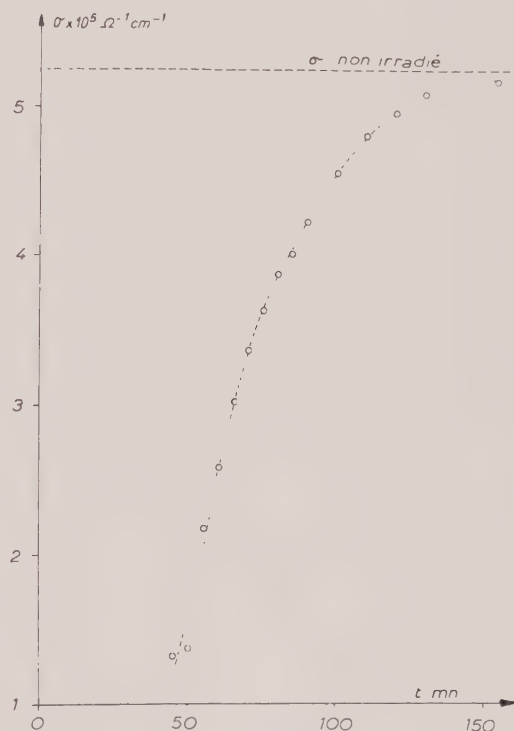


FIG. 11. — Recuit isotherme d'un cristal irradié à  $2.10^{18}$  nvt à  $486^{\circ}$  C.

diminue progressivement pour atteindre 1,2 eV pour  $2.10^{18}$  nvt. On est naturellement amené

(1) Si la dose est très forte (supérieure à  $2.10^{18}$ ), le cristal se décolore, mais reste opalescent.

(2) Recuit complètement dans ce premier stade de guérison, le fluorure de lithium constitue alors un remarquable isolant si on l'utilise autour de la température ambiante.

à comparer la pente la plus élevée à celle d'un irradié aux  $\gamma$ .

La figure 5 montre en effet que dans les irradiations en pile les deux processus restent compétitifs et ce n'est que vers  $10^{18}$  nvt que l'effet neutrons prédomine.

D'autre part, dans le second domaine de température la guérison s'avère d'autant plus difficile que la dose est plus élevée, ce qui se traduit par un déplacement vers les hautes températures du dernier point d'inflexion (tableau suivant) qui correspond au maximum du pic de thermo-émission optique (Bergé, Blanc, à paraître).

dose $\frac{n}{\text{cm}^2}$ . . . . .	$10^{16}$	$3 \cdot 10^{17}$	$10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$
température . . . .	370	460	500	520

L'existence d'une cinétique a été contrôlée par des mesures isothermes à tous les stades

de guérison. Il existe clairement deux domaines de température. Dans le premier le recuit isotherme entraîne une diminution de la conductivité (fig. 10) et dans le second une augmentation (fig. 11).

On rencontre donc au cours de la guérison deux types de défauts dont l'un présente une énergie d'activation de guérison nettement supérieure à celle de l'autre. Les seules données électriques ne permettent pas de décider si ces deux défauts coexistent initialement ou si le second n'est qu'un stade métastable de guérison du premier. Nous espérons que les données optiques (absorption et thermoluminescence), qui feront l'objet d'une prochaine publication, permettront d'élucider ce point.

Nous tenons à remercier tout particulièrement M. Péro qui nous a guidé dans ce travail, ainsi que MM. Curien et Herpin pour les fructueuses discussions que nous avons eues avec eux.

## BIBLIOGRAPHIE

- BERGÉ, P. (1960). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 83, 57.  
 LAMBERT, M. (1958). — Thèse, Paris.  
 LAMBERT, M., BERGÉ, P., MAZIÈRE, Ch. et GUINIER, A. (1959). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 249, 2054.

- PÉRIO, P., TOURNARIE, M. et GANCE, M. (1956). — *Monographie de Chimie Physique*, Gauthier-Villars, 109.

## Transformations expérimentales des sulfures métalliques naturels, étude de leur mécanisme

PAR J. PROUVOST,

Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris.

**Sommaire.** — Dans la nature, les minéraux sulfurés, qui constituent une part importante des minerais métalliques, se présentent fréquemment sous forme d'assemblages visibles au microscope métallographique polarisant et auxquels on donne le nom de microstructure. Leur étude permet de retracer l'histoire des gisements métallifères et suggère la possibilité de remplacement d'un métal par un autre.

Par deux méthodes, chauffage et électrolyse, nous avons cherché à reproduire artificiellement de tels phénomènes. L'observation des résultats expérimentaux a nécessité la mise au point de méthodes d'observations très sensibles, en particulier mesure du pouvoir réflecteur, que nous décrivons. Les résultats présentés conduisent à diverses hypothèses qui sont examinées, le présent travail nous permettant de pencher vers l'idée d'une électrolyse en milieu solide.

Nous montrons enfin que dans la nature rien ne s'oppose à ce que les phénomènes se passent ainsi. Nous retrouvons d'ailleurs dans de grands gisements de cuivre mondiaux des transformations qui sont interprétées comme le résultat d'une élévation de température tandis que des traces d'électrolyse y sont aussi signalées.

### CHAPITRE I MÉTHODES D'EXAMEN EXAMEN MICROSCOPIQUE

Au cours de cette étude qui porte principalement sur des minéraux sulfurés exempts de gangue nous avons fait largement appel à l'examen microscopique. Cet examen assure le contrôle de la pureté des minéraux utilisés et le rejet des échantillons présentant des inclusions. Il permet d'autre part l'étude des produits préparés par l'observation des divers constituants et de leur faciès, ce qui rend possible d'apprécier l'ampleur des zones transformées et d'examiner l'aspect de celles-ci.

#### Préparation des échantillons.

Il s'agit en général, pour les expériences envisagées, d'un seul minéral. Celui-ci étant un sulfure métallique, le polissage ne présente aucune particularité. L'échantillon est enrobé dans une matière plastique.

Après les essais, dans certains cas, c'est la même section qui est réexaminée. L'épaisseur de la zone transformée étant faible, le repolissage doit être très léger.

Un cas délicat se présente lorsque l'on veut étudier la coupe transversale de la couche résultant de la transformation du minéral. La zone transformée de faible épaisseur peut se confondre avec la frange produite par la différence de niveau entre la gomme laque tendre et le minéral plus dur. On rectifie alors la planéité sur des papiers abrasifs fins supportés par des disques dressés.

Notons que la photographie, notamment celle des couleurs, est particulièrement nécessaire ici, car elle permet de fixer l'observation microscopique au cours d'une transformation.

#### MESURES DU POUVOIR RÉFLECTEUR

Pour effectuer de telles mesures, divers appareils de photométrie visuelle furent mis au point. Le meilleur est celui de Berek (1934) qui s'adapte au microscope Leitz. En utilisant



des cellules photoélectriques, J. Orcel (1927, 1930) compare l'intensité des flux réfléchis.

L'utilisation de cette méthode se heurte à deux difficultés :

- a) la faible sensibilité des cellules ;
- b) les variations d'intensité du flux lumineux reçu à l'entrée de l'appareil.

J. Orcel, en amplifiant le courant photoélectrique et en stabilisant le flux lumineux, a donné les premières mesures de pouvoirs réflecteurs et a obtenu, pour certains minéraux, les courbes de dispersion du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde.

Voyons comment on peut interpréter ces mesures par les données classiques sur la propagation de la lumière dans les milieux opaques, c'est-à-dire conducteurs. On sait que la théorie de Maxwell sur la dispersion et l'absorption conduit à une expression de l'intensité englobant la somme de deux courants distincts :

$$\vec{i} = \vec{i}_0 + \vec{i}_1$$

$\vec{i}_0$  courant de déplacement proprement dit ne correspondant à aucun déplacement réel de charges :

$$\vec{i}_0 = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$\vec{i}_1$  courant de polarisation dû aux déplacements des centres chargés. Pour ce second courant, soit  $m$  la masse du centre chargé et  $e$  sa charge soumise à un champ électrique  $\vec{E}$  ; son élongation est de la forme :

$$m \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} + r \frac{\partial s}{\partial t} + \vec{k}s = \vec{E}e, \quad (I)$$

En considérant un élément de volume très petit devant la longueur d'onde, le courant  $\vec{i}$  produit par  $N$  centres sera :

$$\vec{i}_1 = Ne \frac{d\vec{s}}{dt}$$

$$\vec{i} = \vec{i}_0 + \vec{i}_1 = \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \Sigma N e \frac{\partial \vec{s}}{\partial t}$$

pour satisfaire le système d'équations liant  $\vec{E}$ ,  $\vec{i}$  et  $\vec{s}$  par une fonction sinusoïdale de période  $T$  (pulsation  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ ) de toutes les équations

étant linéaires, nous prendrons une solution exponentielle de la forme :  $e^{j\omega t}$  ;  $s$  sera :

$$\begin{aligned} \vec{s} &= \vec{A} e^{j\omega t} \\ \frac{\partial \vec{s}}{\partial t} &= \vec{A} j\omega e^{j\omega t} = j\omega \vec{s} \\ \frac{\partial^2 \vec{s}}{\partial t^2} &= -\vec{A}\omega^2 e^{j\omega t} = -\omega^2 \vec{s} \end{aligned}$$

ce qui donne pour (I) :

$$(-m\omega^2 + jr\omega + k)\vec{s} = \vec{E}e$$

l'expression de la vitesse peut donc s'écrire :

$$\frac{\partial \vec{s}}{\partial t} = \frac{e}{(-m\omega^2 + jr\omega + k)} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

et par suite :

$$\vec{i} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \Sigma \frac{N e^2}{jr\omega - m\omega^2 + k} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$\vec{i} = \left[ \frac{1}{4\pi} + \Sigma \frac{N e^2}{jr\omega - m\omega^2 + k} \right] \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

celle-ci est bien de la forme :

$$\vec{i} = \frac{\epsilon'}{4\pi} \cdot \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

Nous retrouvons donc pour l'intensité une expression analogue à celle donnée pour les corps transparents mais dans ce cas nous sommes amenés à une constante diélectrique complexe que nous écrirons :

$$\epsilon' = n^2 (1 - j\chi)^2$$

Nous pouvons alors établir l'expression du pouvoir réflecteur, rapport des intensités des lumières réfléchies et incidentes, en utilisant la relation qui relie les amplitudes dans le cas de l'incidence normale :

$$R = \frac{A_r}{A_i} = \frac{\sqrt{\epsilon'} - 1}{\sqrt{\epsilon'} + 1} = \frac{n(1 - j\chi) - 1}{n(1 - j\chi) + 1}$$

ou en multipliant par l'imaginaire conjuguée :

$$R = \frac{n^2(1 + \chi^2) + 1 - 2n}{n^2(1 + \chi^2) + 1 + 2n} = \frac{(n - 1)^2 + n^2\chi^2}{(n + 1)^2 + n^2\chi^2}$$

$R$  variera en fonction de la longueur d'onde puisque les indices sont définis à partir de quantités faisant intervenir  $\omega$  et des constantes propres à chacun des corps.

Il n'est donc pas étonnant que les courbes de dispersion du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde soient d'allures variées, suivant la nature des milieux considérés. On a cherché à calculer ces courbes, mais les résultats ne sont pas définitifs. Quoi qu'il en soit, le minéralogiste dont les buts sont limités pourra comparer les mesures faites sur un minéral avec celles obtenues sur un échantillon déjà connu. Il aura ainsi le moyen de déterminer par comparaison son matériel sans le dégrader.

Pour effectuer de telles mesures il faut disposer d'une assez grande sensibilité, car la méthode ne sera intéressante que si elle peut être appliquée à de très petites surfaces.

Il existe dans l'état actuel des techniques deux genres de dispositifs de grande sensibilité :

a) Cellule photoélectrique à vide reliée à un amplificateur ;

b) Photomultiplicateur d'électrons.

Mais la sensibilité spectrale du photomultiplicateur est essentiellement variable <sup>(1)</sup> avec la longueur d'onde (fig. 1). Nous constatons qu'elle présente un pic élevé aux abords de 4 000 Å, c'est-à-dire dans le violet, couleur pour laquelle elle est près de cent fois plus sensible que pour le rouge. Nous nous heurtons là à une difficulté grave, car l'étude de la dispersion du pouvoir réflecteur ne pourrait pas se faire dans les mêmes conditions, les appareils de mesures n'étant en général pas conçus pour comparer des quantités aussi différentes (ordre 2).

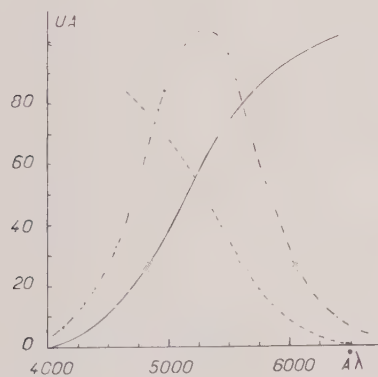


FIG. 1. — *Trait plein* : radiance énergétique de la lampe utilisée ; *traits pointillés* : sensibilité spectrale du photomultiplicateur ; *traits mixtes* : réponse de l'ensemble de l'appareil.

(1) La couche sensible est analogue à celle des cellules photoélectriques.

Fort heureusement la médiocrité des sources usuelles de lumière artificielle constituées par des lampes à incandescence vient pallier, dans une certaine mesure, cet important défaut. On sait en effet que la répartition spectrale de la lumière émise par de telles sources est fonction de la température du filament de tungstène. C'est la loi de Planck :

$$r_{\lambda} = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} C_1 &= 37.320 \\ C_2 &= 14.360 \end{aligned}$$

qui fournit pour une longueur d'onde donnée la radiance du corps noir dont toute source se rapproche plus ou moins.

La loi de Wien montre que le maximum de ces courbes n'atteint le spectre visible que pour une température de 4 000° K, très supérieure à celle de fonctionnement des lampes usuelles.

Dans les conditions imposées par notre appareil, la courbe de répartition spectrale de la lampe est représentée sur la figure 1.

Il en résulte que le maximum de sensibilité de l'ensemble : appareil d'éclairage et photomultiplicateur aura un pic situé vers le milieu du spectre visible aux alentours de 5 250 Å (couleur verte).

C'est bien ce que nous observons en effectuant des mesures sur un corps ne présentant pas de dispersion du pouvoir réflecteur.

La figure 1 montre l'aspect de cette courbe comparée aux courbes propres du photomultiplicateur et de la lampe. Il s'ensuit qu'une variation de tension aux bornes de la source conduit non seulement à une variation de pouvoir réflecteur mais aussi à une variation de la répartition spectrale amenant une indétermination de la courbe de dispersion, ce qui explique que nous ayons insisté sur la stabilisation.

Nous avons mis au point un dispositif avec photomultiplicateur d'électron <sup>(1)</sup>. Le tube utilisé est le 931 A fabriqué par la R. C. A. et dont les caractéristiques sont :

nombre de dynodes.....	9
tension alimentation max. ....	1 250 V
courant anodique moyen.....	1 mA
sensibilité.....	18 600 $\mu\text{A}/\mu\text{W}$
amplification.....	$10^6$

zone de sensibilité max. aux environ de 4 000 Å.

(1) Un montage employant un photomultiplicateur d'électrons a été employé auparavant par A. Siat au laboratoire de minéralogie de l'université de Strasbourg. (Cf. C. R. Acad. Sc., t. 233, 1951, 399.)

Dans une revue spécialisée nous avons trouvé un montage étudié pour ce tube (1), nous l'avons adapté à la mesure du pouvoir réflecteur suivant le schéma de la figure 2.

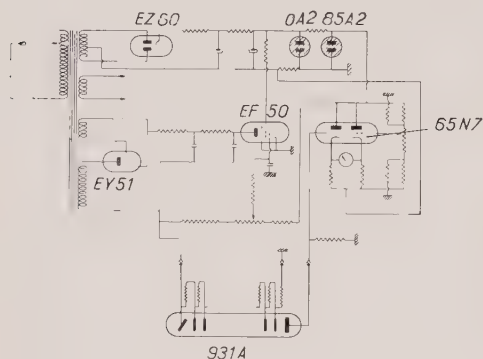


FIG. 2. — Schéma de l'appareil utilisé pour la mesure du pouvoir réflecteur.

Le dispositif d'alimentation est assez complexe et demande quelques explications.

a) La différence de potentiel totale est fractionnée en deux, l'une maintenant les différentes dynodes aux potentiels convenables, l'autre assurant la différence de potentiel entre la dernière dynode et l'anode du tube. Nous avons donc, par rapport à la masse, deux tensions : l'une — THT et l'autre + HT. La première redressée par le tube EY 51 (débit faible), l'autre par le tube EZ 80 monté en doubleur de tension, pouvant débiter plus largement. La régulation est effectuée sur l'ensemble par la pentode EF 50 commandée par un potentiomètre, la tension de référence étant obtenue par le couple de néons OA 2 et 85 A 2.

b) La mesure s'effectue à l'aide d'un voltmètre constitué par un tube double triode 6 SN 7. On mesure le déséquilibre introduit par la tension provenant du photomultiplicateur à l'aide d'un voltmètre ordinaire.

Pour l'obscurité, c'est-à-dire lorsque aucun courant ne doit être décelé, on règle l'équilibre à l'aide d'un potentiomètre.

L'appareil ainsi conçu n'étant pas basé sur le principe d'équilibre, nous devons corriger les fluctuations dues aux variations accidentelles de tension aux bornes de la lampe d'éclairage.

Pour parvenir à ce résultat deux méthodes furent envisagées :

— a) Conserver les variations et en tenir compte lors de la mesure par un dispositif de contre-réaction.

— b) Faire tendre les variations vers zéro par l'emploi d'un régulateur (Réguvolt, donné pour stabiliser la tension à  $\pm 1\%$  près pour des variations de  $\pm 15\%$  à l'entrée.)

Pour obtenir la contre réaction, nous avons utilisé un système un peu particulier quant à l'origine des tensions de régulation qui agissent sur la grille de manœuvre des tubes. Elle provient d'une cellule photoélectrique dont la couche sensible est de même nature que celle du photomultiplicateur et exposée à une partie du rayonnement à partir de la source commune. On mesure alors le rapport entre les deux flux qui est évidemment indépendant des variations. Nous avons procédé à des essais comparatifs et le dispositif avec Réguvolt nous a paru suffisant pour l'usage que nous désirions. Il est facile de s'en rendre compte sur les graphiques de la figure 3 où sont portées les courbes représentant les variations en fonction de la tension d'alimentation variant artificiellement et de la figure 4 mettant en évidence les erreurs relatives dans les mêmes conditions.

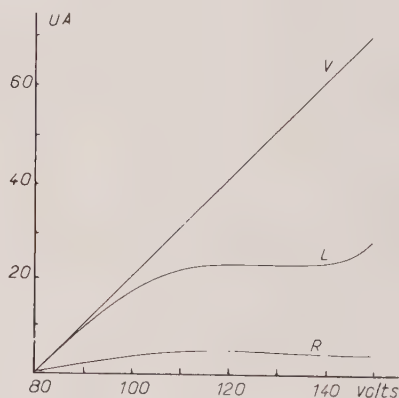


FIG. 3. — V : variation artificielle de la f. e. m. à l'entrée de l'appareil ; L : variation de la f. e. m. aux bornes de la lampe d'éclairage ; R : réponse de l'ensemble de l'appareil.

Pour utiliser (1) la grande sensibilité et la fidélité de l'appareil, il faut que la quantité à mesurer soit correctement définie.

La mesure s'effectue en général à partir de sections polies. Si l'on écarte les défauts inhé-

(1) *Toute la Radio*, n° 190, 1954. Microphotomètre par J. P. Oehmichen.

(1) L'appareil peut être muni d'un enregistreur.

rents au matériel auxquels nous ne pouvons rien, il reste le problème du polissage. Il faut satisfaire à deux impératifs : planéité et état de surface comparable. Ceci revient à dire qu'il conviendrait, pour accorder les mesures, que l'opération soit menée à bien dans des conditions identiques et reproductibles; l'expérience a montré qu'il n'en n'est généralement pas ainsi. L'emploi généralisé des machines à confectionner les sections polies améliorera peut-être cet état de choses.

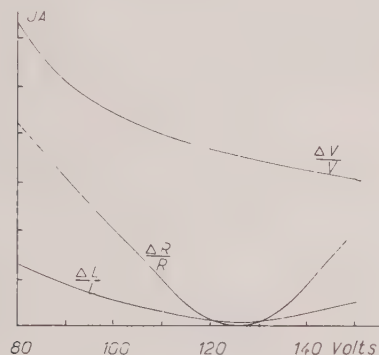


FIG. 4. — V : tension à l'entrée de l'appareil variant artificiellement; L : tension aux bornes de la lampe d'éclairage; R : réponse de l'appareil.

Lorsque l'on peut disposer de la courbe de dispersion, l'importance de ces divers facteurs est moins grande; les stries, les imperfections qui affectent la quantité totale de lumière réfléchie n'en altèrent pas la qualité comme nous l'avons montré théoriquement au début de ce chapitre, et les courbes de dispersion doivent être de même allure. C'est ce que l'on observe généralement.

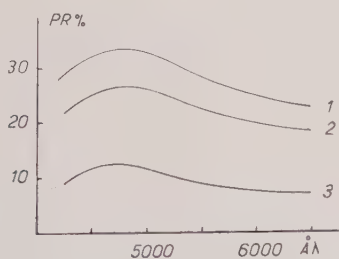


FIG. 5. — Courbes de dispersion de pouvoir réflecteur d'échantillons de chalcocite diversement polis.

Sur la figure 5 nous voyons les courbes obtenues à partir de la chalcocite, d'abord sur

une préparation assez bien faite, puis sur la même plage attaquée par l'acide nitrique concentré pendant trente secondes et enfin, sur la même plage toujours, mais attaquée plus longuement.

On remarquera que ces courbes présentent entre elles un caractère d'affinité. En notant les valeurs correspondantes aux divers points sur l'échelle des longueurs d'onde et en établissant les rapports des ordonnées, on peut étudier l'évolution de ceux-ci. Le tableau I

TABLEAU I.

Valeur pouvoir réflecteur en mm sur le graphique I			$R_3/R_2$	$R_2/R_1$	$R_3/R_1$	
450	24	50,5	64	47,5	79	37,5
475	25	53	66,5	47	79	37,5
500	23	51,5	65	45	79	35
525	20	48,5	61	41	79	33
550	17,5	44,5	56	39	79	31
575	16	42	52,5	38	80	30,5
600	15	40	50	37,5	80	30
625	14	38,5	47,5	37	80	30
650	14	37	45,5	37	81	31

résume l'ensemble des données sous une forme commode, et les courbes (fig. 6) montrent de quelle manière les rapports s'écartent de la constance théorique. On observe les plus grands écarts dans les rapports où entrent les ordonnées de la courbe n° 3, obtenue d'après une surface très altérée et peut-être oxydée par l'action puissante de l'acide. Au contraire le rapport  $R_1/R_2$  est particulièrement constant.

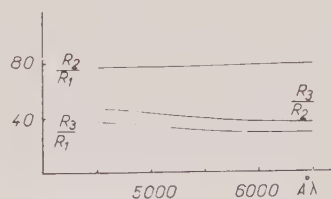


FIG. 6. — Évolution des rapports des ordonnées des courbes de la figure 5.

Les altérations ainsi créées à la surface sont distribuées selon les lois du hasard et ne présentent pas de ce fait d'orientation préférentielle qui aurait été susceptible de fausser les résultats. Cependant de tels essais ont été faits, sur la chalcoppyrite notamment. Après avoir tracé la courbe de dispersion à partir



d'une excellente surface, celle-ci a été dépolie d'une manière régulière à l'aide d'un papier abrasif. Après essuyage, la section présentait des stries grossièrement parallèles les unes aux autres.

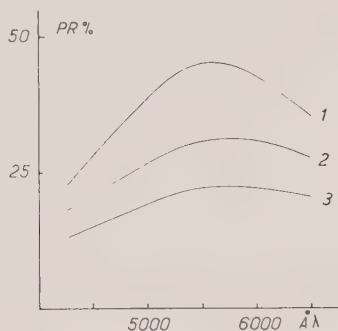


FIG. 7. — Courbes de dispersion du pouvoir réflecteur de chalcopyrites polies dans les conditions décrites.

Des mesures ont été faites dans deux directions perpendiculaires. Dans le plan perpendiculaire au nicol polariseur, le pouvoir réflecteur s'est révélé plus élevé que dans le plan parallèle. Les résultats sont portés sur le graphique

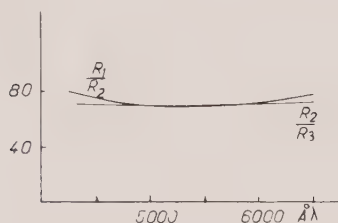


FIG. 8. — Évolution des rapports des ordonnées des courbes de la figure 7.

(fig. 7 et 8). Les rapports  $R_1/R_2$  et  $R_1/R_3$  ne donnent pas des courbes aussi rectilignes que dans le cas précédent. Le tableau II résume les résultats.

TABLEAU II.

	Valeur pouvoir réflec. en mm sur les courbes			$R_1/R_2$	$R_2/R_3$
425	26	36	45	80	72
450	30	42,5	56	76	71,5
500	38	54	78	70	70,5
550	45	62	90	70	72,5
600	44	61	86	71	72
650	41	56	71	78	73

C'est aux extrémités du domaine exploré que se situe le désaccord. On peut considérer qu'il est dû à la mauvaise qualité des mesures puisque les lectures faites en volts sont beaucoup plus faibles dans ce cas à cause de la variation de sensibilité ainsi que cela a été exposé ci-dessus.

L'appareil que nous venons de décrire, la connaissance approfondie de ses possibilités et surtout la méthode d'utilisation dont nous avons donné la justification théorique et expérimentale vont permettre de reconnaître et d'étudier les divers sulfures obtenus au cours des expériences que nous allons relater dans les chapitres suivants.

## EXAMEN AUX RAYONS X

L'examen à l'aide des rayons X a été utilisé aussi d'une manière systématique, d'une part pour corroborer les résultats obtenus par l'examen microscopique et, d'autre part, pour la détermination elle-même dans les cas où le matériel était impropre à l'étude optique.

La méthode employée est celle de Debye et Scherrer.

Pour la mesure des écartements des raies, nous avons eu parfois recours à la microphotométrie.

Notre microphotomètre est constitué, pour sa partie optique, d'un microscope dont la platine a été enlevée. A sa place, on a adapté une glissière dans laquelle le film est placé. Celui-ci est maintenu par une pièce métallique. Le déplacement est assuré par un moteur synchrone qui l'entraîne à vitesse constante. Le faisceau lumineux qui provient d'une lampe à incandescence alimentée en courant stabilisé impressionne le photomultiplicateur du photomètre décrit ci-dessus. Une bonne définition du faisceau lumineux est assurée par des diaphragmes. Le courant à mesurer est transmis à un enregistreur électronique.

## ÉLECTROGRAPHIE

C'est une méthode d'analyse qualitative utilisée parfois par les minéralogistes. Mais elle ne doit pas être négligée par le minéralogiste chalcographe, car elle constitue le complément chimique de l'examen microscopique pour les échantillons conducteurs, en particulier les sulfures.

Voici en résumé le mode opératoire utilisé la première fois par A. Glazunow (1929).

L'attaque anodique du minéral libère les ions et les dirige vers du papier gélatine. Ils sont mis en évidence *in situ* par « développement » dans un réactif produisant une coloration caractéristique de l'ion envisagé et donnant en quelque sorte l'image chimique de la préparation pour cet ion.

Il faut disposer d'une source de courant continu basse tension. La technique actuelle permet de réaliser facilement un montage convenable (fig. 9).

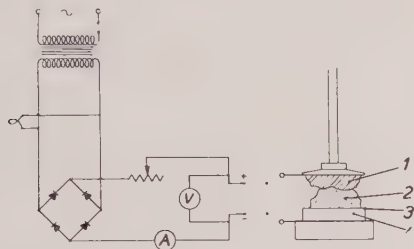


FIG. 9. — 1 : matière conductrice assurant le contact ; 2 : échantillon ; 3 : papier gélatine ; 4 : caoutchouc (entouré d'aluminium en feuille). Montage réalisé pour l'électrographie.

La difficulté est de trouver un réactif spécifique d'un seul ion.

Nous nous bornerons à l'étude de ceux qui ont été utiles au cours de ce travail pour caractériser le fer, le cuivre, l'argent, le plomb, l'étain et le germanium. Parmi ceux-ci, la plupart sont classiques ; ils ont été donnés par Hiller (1935) et repris par Hermance et Wadlow (1951), mais nous n'avons rien trouvé à propos de l'étain et du germanium.

Pour le premier de ces métaux il n'existe que peu de réactifs et encore faut-il qu'ils soient

valables dans ces conditions. Berl (1951) signale pour l'étain un seul réactif utilisable sur papier filtre : c'est la morine : pentahydroxy 3, 5, 7, 2', 4', flavonol qui donne une fluorescence faible et non spécifique puisque une action du même ordre peut être obtenue avec le Cu, le Pb, le Bi, le Cd, le Zn et l'Al. Après de nombreux essais, et malgré l'emploi de différentes longueurs d'onde, nous avons dû le considérer comme inutilisable.

Le deuxième rapport de la commission internationale des réactions et réactifs signale la cacothéline  $C_{21}H_{21}(OH)_2(NO_2)N_2O_3HNO_3$  valable pour l'étain bivalent, mais ce produit ne donne pas de résultats dans nos conditions opératoires.

M. Charlot, consulté, nous conseilla l'hématoxiline ; ce corps de formule  $C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3(H_2O)$  est assez voisin de la morine.

Voici comment il convient de procéder avec ce réactif. Le papier imprégné d'acide nitrique dilué est immergé dans la solution tamponnée 4,5 (acide acétique, acétate de sodium en équiconcentration molaire). On procède alors à l'attaque, il se produit des colorations. Si l'on a des doutes à leur sujet, on lave dans une solution d'acide nitrique à 3 à 4 %. Le précipité violet-bleu dû à l'étain reste seul ; on lave à l'eau distillée. Le produit de la réaction est stable.

Pour le germanium, J. Gillis et J. Hoste (1950) préconisent la phénylflorone : 9 phényl 2, 3, 7 trihydroxy 6 fluorone ; quoique la technique sur papier soit décrite nous n'avons pas pu l'utiliser dans nos conditions particulières. Béviard (1950) dans sa thèse indique un grand nombre de réactifs ; parmi ceux-ci notre choix s'est porté sur le dihydroxy 3, 4 azobenzène.

Tableau des réactifs utilisés.

Galène	Pb	acide acétique	KI
Pyrite-pyrrhotine	Fe	acide chlorhydrique	$Fe(CN)_6K_4$
Marcasite			
Chalcocite	Cu	ammoniaque	acide rubéanique (dithio oxamide)
Covellite			
Bornite	Fe Cu Ge Sn	acide chlorhydrique	acide chromotropique
Chalcopyrite		ammoniaque	acide rubéanique
Rénierite		acide fluorhydrique	dihydroxy 3, 4 azobenzène
Stannite		acide nitrique	hématoxiline
Argentite	Ag	révélateur physique	
Stromeyerite	Ag	révélateur physique	
	Cu	ammoniaque	acide rubéanique

En milieu chlorhydrique, celui-ci donne un précipité rose qui n'est malheureusement pas spécifique, le fer et le cuivre réagissent aussi. On peut éliminer l'action due au fer en complexant cet ion par l'acide fluorhydrique dilué, et celle du cuivre en opérant en milieu acide fort au sein duquel il est soluble. Le précipité du germanium s'accommode de ces conditions. On procédera donc de la manière suivante : le papier est imprégné d'une solution fluorhydrique puis immergé dans une solution alcoolique de dihydroxy 3,4 azobenzène et soumis à l'attaque.

Les divers auteurs indiquent toujours la tension sous laquelle ils ont travaillé. Nous ne mentionnerons, pour notre part, aucun chiffre de cet ordre, car il importe de remarquer que cette donnée n'a pas de sens lorsqu'on l'applique à des échantillons minéralogiques dont la résistance n'est pas connue.

Comme notre but était d'obtenir une belle empreinte, puisqu'il s'agit de localiser les ions, nous procédons en deux temps. Dans une première étape, nous recherchons quelles sont les parties qui vont réagir et, dans la seconde, nous choisissons une tension minimum de manière à obtenir une « graphie » aussi nette que possible.

## ANALYSE CHIMIQUE

### ANALYSE DES PYRITES, MARCASITES ET PYRRHOTITES.

La méthode industrielle est normalisée mais elle exige de grosses prises d'essais. Le problème que nous envisageons est très différent, aussi nous n'avons pas suivi cette voie.

Nous avons opéré sur plusieurs prises ; la première est consacrée au dosage du soufre, une autre à celui du fer ; la recherche qualitative des impuretés se fait sur la solution résiduelle de ce dernier essai et, s'il y a lieu, on dose les éléments intéressants sur des prises particulières.

#### Dosage du soufre (dit total).

Le minéral est attaqué par un mélange de carbonate de sodium et de chlorate de potassium dans un four à moufle électrique. On reprend par l'eau chaude. Le soufre se trouve dans sa totalité à l'état de sulfate alcalin. Au cas où l'on redouterait la présence de silice, on ajouterait de l'acide chlorhydrique et on évaporerait à sec.

Le résidu est traité à nouveau par l'acide chlorhydrique, le fer passe en solution. On l'élimine comme le conseille Koltz (1950) en le précipitant par l'ammoniaque. On revient en milieu chlorhydrique et on précipite le soufre par le chlorure de Ba.

Le sulfate est calciné à 800° et pesé. Une faible partie du soufre peut être réduite par l'action des matières organiques provenant du filtre ; il est donc bon d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique :



#### Dosage du fer.

On attaque par l'eau régale. On évapore à sec au bain de sable, on reprend par l'acide chlorhydrique dilué et on filtre l'insoluble ; on met la liqueur en fiole jaugée et on en prend une partie aliquote. Le fer sous forme de chlorure ferrique est précipité à chaud par l'ammoniaque sous forme d'hydroxyde, en présence de sels ammoniacaux. L'eau de lavage contiendra aussi 1 % d'ions ammoniacaux pour éviter la peptisation.

Il est bon de faire une double précipitation. On calcine l'hydroxyde entre 900° et 1200° pour obtenir  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### Cas d'une pyrrhotite nickélifère.

Pour doser le nickel, on emploie le filtrat de l'hydroxyde de fer. On précipite par la diméthylglyoxime et on pèse, si on a su éviter un excès important de réactif ; sinon, on calcine et on pèse alors sous forme d'oxyde  $\text{NiO}$ .

*Note.* — Pour éviter les précipitations multiples du fer qui peuvent entraîner le nickel, on complexe le fer par l'acide tartrique ou citrique ou on précipitera directement le nickel de la même façon que précédemment dans la solution neutralisée par l'ammoniaque.

#### CHALCOCITE, COVELLITE.

Le dosage du soufre s'effectue comme ci-dessus.

#### Dosage du cuivre.

On attaque par l'eau régale et on élimine par évaporation l'acide chlorhydrique. On reprend le résidu par l'eau et on filtre l'insoluble s'il y a lieu. On ajuste le pH par l'acide nitrique



en quantité convenable, puis on dose le cuivre électrolytiquement. Dans la solution on peut rechercher le fer et le zinc. Le plomb, s'il était présent, se serait déposé sur l'anode sous forme de peroxyde  $PbO_2$ .

#### CHALCOPYRITE, BORNITE.

Pour le soufre, on utilise la méthode exposée pour le cas de la pyrite.

#### Dosage du cuivre.

On attaque par l'eau régale jusqu'à dissolution complète; on évapore avec de l'acide nitrique pour décomposer les chlorures, on ajuste la quantité d'acide nitrique et l'on réalise une électrolyse avec potentiel contrôlé. S'il y a présence de plomb, il se dépose à l'anode. Dans la solution restent le fer et le zinc; on dose le fer par l'ammoniaque. Si le zinc était présent, il serait précipité par le sulfure de sodium.

#### STANNITE.

Le dosage du soufre se fait toujours sur une prise d'essai spéciale de la manière précédemment exposée. Le dosage de l'étain en présence du fer et du cuivre n'a pas donné lieu à de nombreuses études: en effet, le minerai industriel d'étain est la cassitérite. Le plus souvent, l'étain est dosé par volumétrie, mais les petites quantités d'échantillon nous obligent à utiliser la gravimétrie.

On traite par l'eau régale; on fond en creuset de porcelaine avec le carbonate de sodium et du soufre. On reprend par l'eau bouillante, on filtre. Le sulfostannate est décomposé par l'acide chlorhydrique dilué, puis le sulfure d'étain est dissout par l'acide chlorhydrique en présence de brome; la solution est neutralisée à l'ébullition par l'ammoniaque, ce qui donne  $Sn(OH)_4$ , que l'on filtre. On calcine et on pèse  $SnO_2$ .

Pour le fer et le cuivre on fait de nouvelles prises d'essai et après attaque on élimine  $SnO_2$ .

#### RÉNIÉRITE, GERMANITE.

Le soufre est toujours dosé de la même manière. En ce qui concerne les métaux, le minerai additionné de soufre est attaqué par le carbonate de sodium au rouge dans un creuset de porcelaine. La masse est reprise par l'eau

bouillante qui dissout les sulfosels; dans la liqueur filtrée on précipite les sulfures d'arsenic, d'antimoine, d'étain et dans le filtrat on dose le germanium par l'hydrogène sulfuré.

A cet effet, on ajoute de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium, un excès d'acide sulfurique 6N, puis on sature d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de germanium précipite. On lave à l'eau acidulée, puis avec de l'alcool saturé d'hydrogène sulfuré. On calcine à  $700^\circ$ , puis à  $1000^\circ$  pour obtenir l'oxyde de germanium; le résidu est traité par quelques gouttes d'acide nitrique pour éviter la réduction due au papier.

Shoeller et Powell (1955) préconisent, pour séparer le germanium, la distillation du chlorure — (point d'ébullition:  $86^\circ$ ).

#### ARGENTITE, STROMEYÉRITE.

La méthode de dosage du soufre reste inchangée. Pour doser l'argent après une attaque nitrique, on filtre l'insoluble. Puis, dans la liqueur, on évapore l'excès d'acide nitrique, on ajoute alors à chaud et goutte à goutte de l'acide chlorhydrique. Le chlorure d'argent précipite, on le laisse reposer quelque temps à l'abri de la lumière, puis on le filtre; on sèche à  $110^\circ$  et on pèse. Il faut prendre des précautions quand le plomb est présent.

La solution peut servir à doser d'autres éléments, entre autres le cuivre et le fer.

## CHAPITRE II

### TRANSFORMATIONS PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE

Après les travaux de G. Vibert Douglas, R. Goodman et R. C. Milligan (1946), nous avons cherché à opérer des transformations par voie électrolytique. Ces transformations ne sont possibles que si le minerai est conducteur et dans la mesure où nous aurons réalisé un dispositif permettant:

- 1° Un apport de métal nouveau;
- 2° Le transport et la pénétration de ce métal à l'intérieur du minerai traité;
- 3° Une évacuation du métal déplacé.

#### Condition d'apport du métal nouveau.

Le métal nouveau est fourni par un sel en solution aqueuse. Il se trouve donc sous forme



d'ion positif. Sous l'effet de la force électromotrice appliquée, ces ions se dirigent vers la cathode. Si cette force électromotrice est supérieure au potentiel d'électrode tel qu'il serait défini par la formule de Nernst :

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \log_n a$$

$a$  : activité du cation que nous prendrons égale à la concentration

$e$  : force électromotrice

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : température absolue

$F$  : Faraday 96 500 coulombs

$n$  : valence

$e_0$  : potentiel normal de l'électrode pour une activité égale à 1

corrigée de la surtension, les ions se déchargeront et le métal se déposera.

Cette valeur n'est pas calculable, le potentiel d'électrode des sulfures n'étant pas déterminé. On devra donc prendre une valeur choisie empiriquement.

Le rôle du courant électrique ne se borne pas au transport des ions métalliques de la solution sur le minéral ; il permet également leur pénétration à l'intérieur du réseau cristallin où ils se fixent en déplaçant d'autres constituants.

C'est encore grâce au courant électrique que les ions déplacés du minéral initial pourront être dirigés vers l'extérieur. Il est donc nécessaire de créer autour de l'échantillon un milieu susceptible de les recueillir. On a recours de nouveau à une solution conductrice.

#### Dispositif expérimental (fig. 10).

On a soudé, à l'aide d'une matière isolante, un tube de verre sur le minéral. L'ensemble est plongé dans un récipient où nous verserons la solution primaire, c'est-à-dire celle qui contient l'élément à introduire. Dans le tube nous placerons une solution dite secondaire,

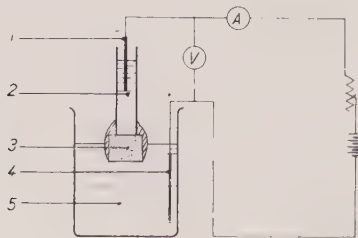


FIG. 10. — 1 : électrode de platine ; 2 : solution d'eau acidulée ; 3 : pyrite ; 4 : électrode de cuivre ; 5 : solution de sulfate de cuivre. Dispositif expérimental simple.

de l'eau très légèrement acidifiée, pour rendre possible le passage du courant. La cathode constituée par un fil de platine sera disposée dans l'eau acidulée.

L'anode placée dans la solution primaire est constituée par le métal que l'on veut déposer.

Dans le but de nous maintenir au voisinage des conditions naturelles, bien connues par les études géophysiques sur lesquelles nous reviendrons plus loin, les forces électromotrices mises en jeu seront toujours très faibles, de l'ordre de quelques volts ; c'est pourquoi le générateur est constitué par deux éléments d'accumulateurs. Les appareils de contrôle et un rhéostat complètent l'ensemble.

L'appareil a été perfectionné :

a) Par l'adjonction d'un voltamètre à nitrate d'argent pour déterminer la quantité de courant ;

b) Par fermeture du tube contenant la solution secondaire pour recueillir les dégagements gazeux.

L'électrode est alors introduite latéralement à l'aide d'un joint étanche ;

c) Par un dispositif chauffant, pour étudier les phénomènes à différentes températures. L'emploi d'une solution aqueuse a limité ces expériences à 70° environ.

#### Préparation de l'échantillon.

L'échantillon que nous allons soumettre au traitement doit présenter certaines particularités.

Pour éviter tout phénomène connexe qui pourrait rendre l'interprétation plus difficile, nous prendrons un morceau dont l'homogénéité aura été contrôlée par les méthodes exposées précédemment.

L'échantillon sélectionné est serti dans une matière plastique.

Pratiquement on procède de la manière suivante : la face polie est posée sur une plaquette de mica. Elle est entourée d'un anneau métallique d'un diamètre suffisant pour qu'il ne soit nulle part en contact avec elle et dans lequel on coule de la gomme laque. Après refroidissement, l'anneau peut être enlevé. À l'aide d'une fraise à main, on dégage le minéral à la partie supérieure.

On soude ensuite à la gomme laque un tube en verre de diamètre convenable et de 10 cm de long environ, de sorte que la partie dégagée,

comme il a été dit plus haut, soit tout entière contenue à l'intérieur de ce tube.

En trempant l'ensemble dans un récipient, on réalise le montage décrit antérieurement, les deux liquides étant séparés par le minéral. On place alors les électrodes.

Examinons maintenant les résultats obtenus, ainsi que leur interprétation.

## 1. EXPÉRIENCE COMPORTANT UN APPORT DE CUIVRE

Nous avons d'abord utilisé exclusivement le cuivre comme agent de remplacement, et les transformations ont porté sur les minéraux suivants :

Pyrite, marcasite, chalcopyrite, bornite, chalcocite et covellite, d'une part ; galène, millérite, etc., d'autre part.

On remarque que le premier groupe de ces minéraux est constitué par des sulfures mixtes de fer et de cuivre (la proportion de l'un des constituants pouvant être nulle), ce qui lui confère une certaine homogénéité.

Dans la covellite, le cuivre est à l'état divalent ; un chapitre particulier lui est consacré.

## AVEC DES SULFURES DE FER ET DE CUIVRE.

### Pyrite ( $\text{FeS}_2$ cubique).

Ce minéral plongé dans une solution saturée de sulfate de cuivre et soumis au passage du courant électrique sous une tension de 1,6 V, pendant une dizaine de jours à la température ordinaire, a présenté à sa surface une modification importante d'aspect. Un changement de teinte est apparu, et le minéral jaune a pris une coloration gris bleuté sur laquelle se détachent des ponctuations métalliques de cuivre. Après polissage de cette surface pour faire disparaître le métal en excès, nous l'avons étudiée au microscope métallographique polarisant. Nous avons ainsi reconnu qualitativement la chalcocite grâce à sa couleur, son pouvoir réflecteur moyen et sa faible anisotropie entre nicols croisés. De plus, l'étude de la dispersion du pouvoir réflecteur en fonction de la longueur d'onde confirme ce diagnostic.

Dans la figure 11, nous trouvons juxtaposées les courbes classiques relatives à la pyrite et à la chalcocite, ainsi que celles obtenues avec la pyrite initiale et la chalcocite formée.

D'autre part, une attaque chimique faite avec de l'acide nitrique dilué met en évidence sur le minéral gris bleuté les caractères spécifiques de la chalcocite (accentuation des limites entre les grains et mise en évidence des plans de séparation suivant la face 110). Ce traitement révèle en outre la faible épaisseur de la couche transformée, car, si l'attaque se prolonge, la pyrite réapparaît. Dans ces conditions, la séparation du minéral de néoformation est extrêmement délicate. De nombreux essais

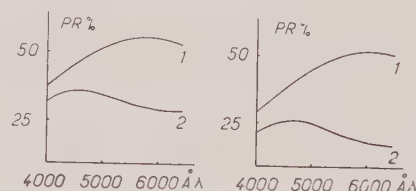


FIG. 11. — Pouvoir réflecteur de :

1 : pyrite naturelle                      1 : pyrite initiale  
2 : chalcocite naturelle                2 : chalcocite formée

infructueux ont été tentés en grattant très légèrement la surface. Cependant nous avons pu obtenir récemment une petite quantité de poudre que nous avons examinée aux rayons X. Sur le diagramme, on aperçoit des raies correspondant aux espaces réticulaires suivants :

2,32    1,94    1,84    1,57 Å

Ces valeurs sont très voisines de celles généralement mesurées à partir de la chalcocite naturelle.

La réaction réalisée s'écrit :



### Marcasite ( $\text{FeS}_2$ orthorhombique).

Dans les mêmes conditions expérimentales nous avons traité des échantillons de marcasite. Ce minéral ne diffère de la pyrite que par son système cristallin. Le fragment se présentait sous forme lamellaire. Nous avons utilisé des surfaces parallèles ou perpendiculaires à la direction d'allongement. Dans les deux cas nous avons retrouvé la transformation attendue ; comme avec la pyrite, il se forme de la chalcocite. La courbe de dispersion du pouvoir réflecteur, figure 12, est analogue à celle précédemment obtenue. Cependant il convient

de remarquer que, dans la direction perpendiculaire à l'allongement des cristaux, la transformation apparaît plus profonde.

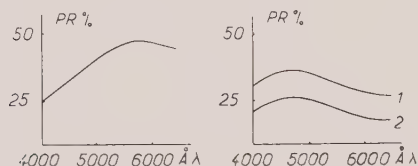


FIG. 12. — Pouvoir réflecteur de :  
échantillon traité 1 : chalcocite de référence  
2 : chalcocite de néoformation

### Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ quadratique).

Traitée dans des conditions identiques, la chalcopyrite comme la pyrite s'est laissée pénétrer par le cuivre, mais avec une plus grande facilité. L'identification fut facile, nous avons eu recours aux mêmes méthodes que précédemment. En particulier, la mesure de la dispersion du pouvoir réflecteur nous a donné les résultats reproduits figure 13.

Nous écrirons :

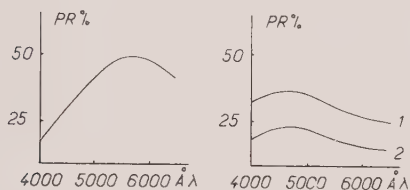
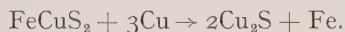
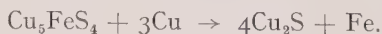


FIG. 13. — Pouvoir réflecteur de :  
chalcopyrite traitée 1 : chalcocite de référence  
2 : chalcocite de néoformation

### Bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ cubique).

Ce sulfosel, très riche en cuivre, se recouvre à l'air libre d'une pellicule de covellite ; on pouvait donc escompter une transformation électrolytique rapide. La bornite a été soumise aux essais avec le même dispositif expérimental sous une tension de 1,4 V pendant huit jours. Nous avons obtenu sa transformation non en covellite, mais en chalcocite. Celle-ci est observable facilement à l'œil nu. L'examen microscopique a montré et la mesure des pouvoirs réflecteurs figure 14 a confirmé ce résultat, qui peut s'écrire :



Remarquons qu'un doute pouvait subsister quant à la cause de ce phénomène. Le passage du courant est-il nécessaire, ou bien suffit-il simplement de la présence d'ions métalliques en forte concentration dans la solution pour obtenir la transformation ?

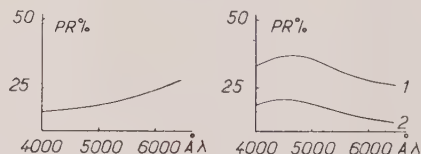


FIG. 14. — Pouvoir réflecteur de :  
Bornite traitée 1 : chalcocite de référence  
2 : chalcocite de néoformation

Afin de répondre à cette question, deux fractions distinctes du minéral, ici la bornite, avaient été serties dans la gomme laque, placées dans la même solution de sulfate de cuivre, mais une seule était traversée par le courant. Nous avons constaté ainsi que la transformation décrite avait eu lieu seulement dans cette dernière.

### AVEC DES SULFURES AUTRES QUE CEUX DE FER ET DE CUIVRE.

Nous allons voir maintenant que les minéraux précédemment décrits ne sont pas les seuls à pouvoir être transformés par l'action du courant électrique dans ces conditions et que les essais ont pu être étendus à d'autres sulfures.

### Galène ( $\text{PbS}$ cubique).

Nous nous sommes adressé tout d'abord à la galène. Le sulfure de plomb naturel présente l'avantage d'avoir en lumière réfléchie un aspect fort différent des sulfures de cuivre que nous nous proposons d'obtenir. Le dispositif expérimental est resté inchangé.

La surface de ce minéral très conducteur se recouvre d'un dépôt métallique abondant, mais peu adhérent. Il a été arraché très facilement au cours d'un polissage léger et a laissé voir une surface gris bleuté. L'examen en lumière réfléchie ainsi que les courbes de la figure 15 montrent que la zone transformée est



bien constituée par de la chalcocite. Nous avons alors :

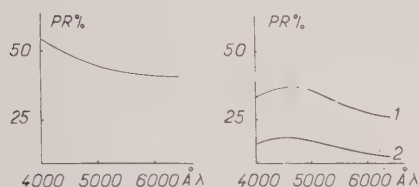


FIG. 15. — Pouvoir réflecteur de :  
Galène 1 : chalcocite de référence  
2 : chalcocite de néoformation

### Millérite (NiS hexagonal).

Le sulfure de nickel, la millérite, a aussi été traité. Le produit de néoformation de teinte gris bleuté rappelait la chalcocite, mais il ne s'est formé qu'en couche fort mince et il disparaît rapidement au cours du polissage, sans qu'il ait été possible de procéder à une identification complète.

Dans tous ces essais, on a choisi le sulfate de cuivre comme électrolyte, et ceci pour des considérations de deux ordres :

1) On peut penser que dans les filons métallifères le milieu est le plus souvent sulfaté. On y rencontre par exemple la barytine.

2) C'est une solution particulièrement stable qui ne crée aucun souci expérimental.

Pour vérifier que les transformations ne sont pas dues à ce sel particulier et que seul le cation est indispensable, nous avons utilisé un autre sel de cuivre, le chlorure  $\text{Cl}_2\text{Cu}$ , et nous avons tenté de transformer la pyrite. Au bout de huit jours, une mince couche de minéral était affectée par la transformation en chalcocite dont l'identification a pu être faite aisément par les méthodes ordinaires. D'autres expériences du même ordre permettent d'affirmer que la nature du sel n'intervient pas dans les transformations.

### 2. EXPÉRIENCES COMPORTANT UN APPORT DE FER

Le phénomène étudié présente-t-il un caractère de réversibilité ou plus simplement peut-on enrichir en fer des composés de cuivre ?

Nous avons choisi comme sel le sulfate ferreux avec électrodes de fer pur.

Les solutions neutres de sels ferreux sont très facilement oxydables. On les stabilise en acidifiant la solution et en l'additionnant de sels alcalins. Ceux-ci sont sans effet sur la marche de l'électrolyse. L'eau utilisée est soigneusement dégazée pour éliminer l'oxygène.

Voyons succinctement quels ont été les résultats.

### Chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Après l'expérience, la section ne montre pas de plages prêtes à l'examen comme c'est souvent le cas lors de l'enrichissement en cuivre. Nous avons eu recours à l'examen radiocristallographique du produit arraché à la surface par grattage. Malgré les inconvénients dus à la fluorescence du fer excité par le rayonnement provenant de l'anticathode de cuivre dont seule nous pouvions disposer, nous avons obtenu un diagramme fort riche. Nous y relevons les raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,57 Å	2,38	1,54
3,34	2,32	1,52
3,16	2,22	1,48
2,99	2,10	1,39
2,93	1,95	1,34
2,73	1,87	1,28
2,64	1,79	1,16
2,51	1,70	1,11
2,46	1,68	1,07

Si nous extrayons celles provenant de la chalcocite (minéral de départ), nous trouvons une série de raies :

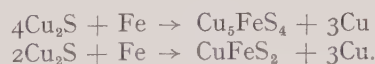
3,34	3,16	2,93	2,51	1,95	1,52	1,11 Å
------	------	------	------	------	------	--------

qui caractérisent la bornite. En dehors des réflexions de ce sulfosel, on en note d'autres appartenant à la chalcopyrite :

2,99	1,87	1,54	1,07
------	------	------	------

Quant à la pyrite qui constituerait le terme ultime de la transformation, nous ne pouvons conclure à sa présence.

Nous avons très schématiquement :





**Bornite** ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

L'aspect de la section après le traitement était très voisin de celui observé à partir de la chalcocite; la teinte particulière de la bornite avait tout à fait disparu, mais l'examen optique ne pouvait permettre de déterminer les produits de néoformation.

L'étude aux rayons X s'imposait. Nous avons légèrement gratté la surface et le diagramme obtenu sur la poudre recueillie conduit aux intervalles réticulaires suivants :

3,69 Å	2,43	1,57
3,57	2,36	1,51
3,39	2,33	1,46
3,34	2,22	1,39
3,18	2,07	1,34
2,96	1,96	1,27
2,91	1,86	1,22
2,51	1,71	1,11
2,70	1,69	1,07

Nous retrouvons bien entendu la bornite. La chalcopyrite est nettement visible à l'aide des raies correspondant aux écartements suivants :

2,96	2,36	1,86	1,57	1,22	1,07 Å
------	------	------	------	------	--------

qui sont très voisins des intervalles classiques. Mais le fait particulier et que nous devons signaler est la présence de la chalcocite. Elle provient de la décomposition de la bornite qui s'écrit :

**Chalcopyrite** ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Les essais menés à partir de la chalcopyrite se sont encore révélés moins satisfaisants. Un dépôt de fer peu adhérent s'est produit sur la surface; après lavage, celle-ci apparaissait corrodée et impropre à l'examen microscopique. Après polissage, la chalcopyrite normale est à nouveau visible. La poudre recueillie après les grattages opérés à la surface a été examinée aux rayons X. Nous avons enregistré des raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,32 Å	1,88
2,99	1,85
2,63	1,75
2,30	1,62
2,21	1,58
2,07	1,56
2,01	1,51
	1,42

Parmi ceux-ci on identifie aisément ceux provenant de la chalcopyrite primitive :

2,99	2,63	1,85	1,58 Å
------	------	------	--------

Mais on distingue en outre des raies appartenant au réseau de la pyrite :

2,30	2,21	1,88	1,62	1,56	1,42 Å
------	------	------	------	------	--------

La transformation chalcopyrite-pyrite peut donc s'effectuer mais elle est extrêmement difficile. La réaction que l'on cherche à obtenir :



n'est apparemment pas facilitée par apport de fer. L'action du courant électrique est responsable du départ des ions cuivre.

### 3. TRANSFORMATIONS RÉALISÉES AVEC APPORT D'ARGENT

Avec l'enrichissement en argent nous abordons des transformations d'un genre un peu différent; en effet, cet élément n'est pas contenu dans les minéraux étudiés. Il constitue donc un apport non seulement quantitatif, mais aussi qualitatif. Mais, les propriétés du cuivre et de l'argent étant voisines, nous sommes en droit d'attendre dans des conditions analogues des résultats favorables. Nous avons donc repris notre dispositif expérimental habituel et procédé dans les mêmes conditions. La chalcocite, la chalcopyrite, la bornite et la pyrite ont successivement été traitées dans une solution de sulfate d'argent.

**Chalcocite** ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Après l'expérience et une préparation convenable de l'échantillon, l'examen microscopique laisse voir une surface homogène gris assez clair de pouvoir réflecteur assez fort en lumière blanche.

Entre nicols croisés les plages paraissent chagrinées allant des teintes beige clair à gris-bleu, chacune d'elles passant de l'une à l'autre de ces couleurs par rotation de la platine du microscope. Ces propriétés permettent d'identifier le minéral de néoformation à l'argentite.

L'étude aux rayons X faite avec de la poudre grattée sur cette surface donne le cliché suivant :

7 Å	2,77	2,12
4,47	2,60	2,07
3,66	2,47	2,01
3,46	2,42	1,94
3,05	2,35	1,74
2,83	2,28	1,49
2,78	2,16	1,42

Nous retrouvons bien entendu le diagramme de l'argentite avec les distances :

3,4	3,08	2,83	2,59	2,43 Å
-----	------	------	------	--------

ainsi que les principales raies de l'Ag, selon la réaction :



### Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Après l'expérience la chalcopyrite est recouverte d'une couche métallique grise surmontant une zone transformée de faible épaisseur et de pouvoir réflecteur assez élevé en lumière blanche. Entre nicols croisés, le minéral présente une teinte beige clair et n'agit que faiblement sur la lumière polarisée. Comme dans le cas précédent, nous avons dû avoir recours aux rayons X pour identifier le produit de néoformation. Sur le diagramme nous avons relevé des raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,63 Å	2,34	1,60	1,07
3,34	2,25	1,54	1,03
3,05	2,12	1,36	1,02
2,83	2,04	1,30	1,01
2,78	1,86	1,23	0,93
2,61	1,73	1,21	0,92
2,46			0,91

Parmi ceux-ci, on reconnaît ceux provenant de l'argent :

2,34	2,04	1,23	1,03	1,02 Å
------	------	------	------	--------

et ceux de la chalcopyrite :

3,05	1,86	1,30	1,21	1,07	1,01 Å
------	------	------	------	------	--------

et nous pouvons définir l'argentite avec les raies à :

3,4	3,08	2,83	2,59	2,43 Å
-----	------	------	------	--------

Peut-être avons-nous aussi un peu de stromeyérite, celle-ci étant caractérisée par la raie très forte aux environs de 2,60.

Les réactions mises en jeu peuvent s'écrire :



### Bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ).

La bornite a été très fortement affectée par la transformation. L'examen optique montre des surfaces gris clair de pouvoir réflecteur assez élevé en lumière blanche.

Entre nicols croisés le minéral n'est pas absolument isotrope et les teintes varient par place du beige clair au bleu clair, parfois elles rappellent celles de la stromeyérite. Les rayons X ont fourni un diagramme dans lequel nous relevons les espaces interréticulaires suivants :

4,47 Å	2,44	1,73
3,52	2,36	1,64
3,34	2,28	1,54
3,09	2,16	1,50
2,79	1,94	1,45
2,60	1,89	

L'argent apparaît par les raies à :

2,35	2,05	1,54 Å
------	------	--------

La bornite minéral de départ n'est plus évidente quoique nous ayons une raie à :

1,94 et à 3,34 Å

L'argentite par contre est révélée par les raies situées à :

3,08	2,83	2,59	2,45 Å
------	------	------	--------

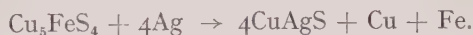
tandis que la stromeyérite que nous avons entrevue au cours de l'examen optique se confirme avec la raie forte à 2,58 Å et le groupe :

2,04	2	1,73 Å
------	---	--------

Nous avons donc les réactions :



et :



Avec la pyrite, malgré le fort dépôt d'argent métallique obtenu au cours de l'essai, il ne nous a pas été possible de conclure à une transformation nette.

## CHAPITRE III

TRANSFORMATION  
PAR VOIE THERMIQUE

Ayant obtenu par voie électrolytique des phénomènes de remplacement dans des minéraux sulfurés, nous avons cherché à réaliser des transformations analogues par frittage.

L'utilisation de ce procédé n'est pas nouvelle; avant nous R. Hocart (*op. cit.*) et ses élèves ont étudié ces réactions; Pasant (1956) a reproduit les sulfures d'arsenic.

Le dispositif expérimental comprend une presse hydraulique permettant d'exercer une pression de l'ordre de 7 000 kg par centimètre carré sur les pistons des moules. Ceux-ci, d'abord constitués par un mortier d'Abich, ont été ensuite remplacés par un système de coquilles permettant un démoulage plus aisé. Mais, sous ces fortes pressions, les poudres tendent à s'accrocher sur les parties métalliques et il devient difficile d'obtenir des éprouvettes convenables.

L'usage d'une lame de mica interposée entre les poudres et le récipient évite cet inconvénient. Il suffit d'utiliser des pastilles. Celles-ci sont fragiles, seule la malléabilité du métal leur confère une certaine cohésion.

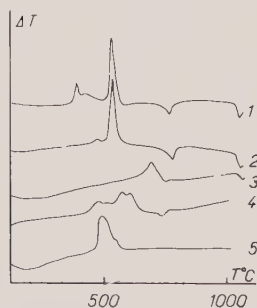


FIG. 16. — 1 : covellite  
2 : chalcocite  
3 : bornite  
4 : chalcopyrite  
5 : pyrite

} analyse thermique différentielle

Après le démoulage, les éprouvettes sont portées dans un four dont la température est contrôlée et parcouru par de l'azote purifié.

Nos essais ont porté principalement sur les sulfures et les sulfosels qui ont fait l'objet des traitements électrolytiques. Alors que nous

avons dû prendre en considération la conductivité, nous devons ici nous préoccuper des propriétés thermiques.

Pour les étudier, nous nous sommes adressé aux analyses thermiques différentielles et thermopondérales.

En atmosphère normale, donc plus oxydante, certains échantillons ont été analysés sur l'appareil monté au laboratoire par MM. Lévy et Fauquier (1959); les courbes obtenues, déjà publiées (fig. 16) montrent qu'exception faite pour la covellite, les produits sont stables jusque vers 400°. La balance thermique, quoique permettant l'usage de l'azote, n'a pas donné satisfaction pour les sulfures. Elle montre cependant que jusqu'à 300° ces corps ne perdent pas de poids comme on s'en rendra compte sur le graphique (fig. 17).

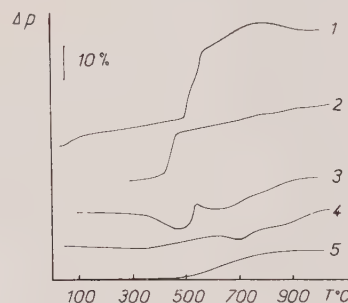


FIG. 17. — 1 : pyrite  
2 : covellite  
3 : chalcocite  
4 : bornite  
5 : chalcopyrite

} résultats des analyses thermopondérales

On remarquera des reprises de poids due à des condensations et oxydation du soufre libéré.

Après le traitement thermique de durée variable, l'éprouvette est divisée afin que chaque fragment puisse être utilisé en totalité pour un essai déterminé. On procède d'abord à l'examen microscopique. Les autres fragments seront utilisés pour l'étude aux rayons X par exemple.

EXPÉRIENCES FAITES  
AVEC APPORT DE CUIVRE

Dans une première série d'expériences, le métal employé est du cuivre électrolytique dont la grosseur des grains est d'environ 20  $\mu$ .

Les minéraux utilisés sont, par ordre de

teneur en cuivre : la pyrite, la chalcoppyrite, la bornite et la covellite.

Les pastilles préparées suivant la technique indiquée précédemment ont été chauffées à 250° pendant 48 heures.

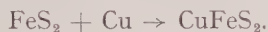
Examinons maintenant les résultats obtenus dans chacune de ces expériences.

**Pyrite**  $\text{FeS}_2$ . — Après frittage de la pyrite et du cuivre, l'examen microscopique montre que ce sulfure de fer a été partiellement transformé en chalcoppyrite. Celle-ci s'insinue dans les fissures du sulfure initial, utilise les lignes de moindre résistance et traverse parfois des fragments de part en part. Le produit de néoformation a été facilement identifié par sa couleur d'un jaune plus soutenu que celui de la pyrite, par son pouvoir réflecteur plus faible, et son anisotropie entre nicols croisés.

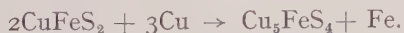
Par ailleurs, le diagramme de rayons X effectué avec la poudre de la zone transformée a mis en évidence les raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

$$2,99 \qquad 1,84 \qquad 1,56 \text{ \AA}$$

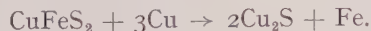
que l'on retrouve effectivement dans le diagramme de la chalcoppyrite du cap Miquelon ; ainsi est réalisée la réaction :



**Chalcoppyrite**  $\text{CuFeS}_2$ . — Les expériences faites à partir de la chalcoppyrite ont permis d'obtenir la bornite, caractérisée par sa couleur rose lilas et son isotropie entre nicols croisés. Dans ce cas encore, la transformation n'est pas complète. Elle progresse de la périphérie des grains de chalcoppyrite vers leur centre, ou s'amorce à partir des fissures. On a :



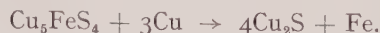
A la bornite, est parfois associée une petite quantité d'un minéral gris-bleuté, la chalcocite, qui se formerait suivant la réaction :



**Bornite**  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . — Après traitement, l'examen microscopique montre que la bornite a disparu presque complètement. Elle est remplacée par des plages jaunâtres rappelant la chalcoppyrite. On remarque aussi des îlots blanc bleuâtre de chalcocite. Notons que le remplacement de la bornite par la chalcoppy-

rite et la chalcocite a été observé par exemple dans le gisement de Vaulry.

Afin de contrôler le diagnostic microscopique, nous avons réalisé un diagramme de rayons X qui confirme la présence de ces minéraux. Par analogie avec les réactions précédentes nous écrirons :



La chalcoppyrite provient de la transformation



qui a lieu par chauffage de la bornite seule (Prouvost 1959).

#### EXPÉRIENCES FAITES AVEC APPORT D'ARGENT

Nous avons cherché à généraliser les résultats obtenus en utilisant d'autres métaux. Comme précédemment, nous avons utilisé l'argent. La dimension des grains était de 15/100 mm environ.

**Chalcoppyrite**  $\text{CuFeS}_2$ . — L'examen microscopique révèle que la chalcoppyrite oppose une assez grande résistance à la pénétration de l'argent. Le produit gris bleuté de néoformation se situe en effet soit à la périphérie des grains, soit le long des cassures produites vraisemblablement au cours de la compression. Il s'agit de l'argentite que l'on reconnaît par son pouvoir réflecteur et sa faible anisotropie. La transformation s'effectue suivant la réaction :



**Bornite**  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . — Le frittage de l'argent avec la bornite conduit à une disparition complète du minéral initial. A sa place, on observe de l'argentite et un second produit dont la texture en feuille d'olivier caractérise la stromeyérite. Nous écrirons par exemple :

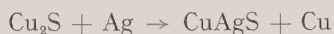


**Chalcocite**  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — Par frittage avec l'argent la chalcocite a été totalement transformée en un assemblage vermiculé de deux constituants.

L'un d'eux fortement anisotrope présente aussi la texture en feuille d'olivier ; il s'agit incontestablement de la stromeyérite.



Quant au second, dont les propriétés optiques ne permettent pas un diagnostic certain, il a été reconnu à l'aide de son diagramme de rayons X, c'est l'argentite. Les réactions s'effectuent suivant les schémas :



Nous avons rencontré pour la transformation de la pyrite les mêmes difficultés que lors de l'utilisation de la voie électrolytique.

Le minéral s'est montré exceptionnellement résistant; aussi nous avons élevé progressivement la température. Jusque vers 300° aucune transformation n'a eu lieu; à 350° l'échantillon a commencé à se boursoufler un peu. Vers 400° enfin, nous avons observé un fractionnement de la pastille dont certaines parties étaient tapissées de cristaux (rappelant ceux que l'on rencontre dans les géodes) qui ont pu être identifiés à l'argentite. Dans ce cas nous avons substitution du fer par l'argent.

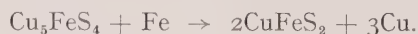
Le traitement de la pyrite doit donc être considéré comme très difficile puisque, à la température à laquelle nous avons observé la formation de cristaux, la pyrite commence à se dégrader.

Les produits obtenus par frittage avec l'argent se forment d'autant mieux que le minéral initial est plus riche en cuivre. Les composés argentifères sont peu nombreux, ils se limitent à l'argentite et à la stromeyerite (argentite cuprifère).

#### EXPÉRIENCES FAITES AVEC APPORT DE FER

Nous avons utilisé du fer pur obtenu par réduction dans l'hydrogène, grosseur des grains 1/20 mm, et les transformations ont été tentées avec la bornite, la chalcocite.

**Bornite**  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ . — Le frittage de la bornite et du fer permettent une transformation complète du minéral initial en chalcoppyrite. Celle-ci a été identifiée à la fois par ses propriétés optiques et également par son diagramme de rayons X. Nous avons :



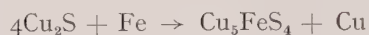
Remarquons que ce résultat ne peut pas être confondu avec le phénomène d'exsolution

de la chalcoppyrite que l'on obtient par chauffage de la bornite seule, suivant la réaction :



En effet, dans les conditions opératoires décrites, cette réaction n'est jamais complète et l'aspect des préparations est totalement différent comme nous l'avons exposé par ailleurs (1959).

**Chalcocite**  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — La transformation de la chalcocite s'est révélée difficile.  $\text{Cu}_2\text{S}$  évolue lentement à partir du pourtour des grains où il apparaît une mince couche de bornite et de chalcoppyrite. On peut écrire :



la bornite passant à la chalcoppyrite comme précédemment.

Les essais de frittage avec le fer se sont avérés difficiles.

#### EXPÉRIENCES FAITES AVEC APPORT D'ÉTAIN

Lors d'une étude en collaboration avec M. Cl. Lévy (1957) sur les sulfosels des gîtes hydrothermaux, nous avons comparé les propriétés de la chalcoppyrite, de la stannite ( $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ) et de la réniérite ( $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ ). L'examen aux rayons X de ces trois minéraux donnait des diagrammes très voisins; et nous avons conclu à une structure comparable. Afin de voir si une telle similitude favorise les remplacements, nous avons cherché à introduire l'étain et le germanium dans le réseau de la chalcoppyrite.

Le dispositif expérimental n'a pas été modifié. Toutefois nous avons opéré à une température plus basse, le point de fusion de l'étain étant de 232°.

L'examen microscopique des préparations montre qu'au contact des grains d'étain, la chalcoppyrite est frangée par un nouveau constituant dont la teinte grise diffère nettement de celle de l'étain. Il présente une légère anisotropie entre nicols croisés, mais ses propriétés optiques n'ont pas permis un diagnostic sûr, aussi avons-nous réalisé un diagramme de rayons X. Celui-ci montre des intervalles réticulaires voisins de :

3,15      1,90      1,60 Å

caractéristiques de la stannite. Signalons que l'on retrouve également les raies dues à la présence de la chalcopryrite.

Nous avons procédé de la même manière avec le germanium mais en revenant à une température plus élevée.

Nous avons maintenu les produits dans le four pendant une quinzaine de jours. L'examen de sections polies montre par place des zones transformées qui rappellent la rênierite. L'examen optique révèle des propriétés voisines de celles du minéral naturel étudié, ainsi que la courbe de dispersion du pouvoir réflecteur (fig. 18).

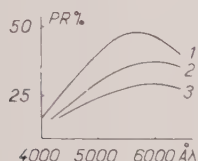


FIG. 18. — Pouvoir réflecteur de :  
1 : chalcopryrite ;  
2 : rênierite ;  
3 : minéral de néoformation.

Si cette transformation est effectivement possible, elle est très lente.

#### CHAPITRE IV

##### ÉTUDE PARTICULIÈRE DE LA COVELLITE

Au cours de l'étude des réactions par voie électrolytique, nous avons vu qu'en plaçant un minéral conducteur entre deux solutions convenablement choisies, celui-ci se transforme lors du passage du courant électrique. De nouveaux minéraux se forment grâce à l'apport du métal présent dans la solution.

##### ESSAIS PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE

C'est à dessein qu'au cours de l'exposé des résultats j'ai omis de relater les essais faits à partir de la covellite, qui comprennent cependant des expériences avec apport de cuivre, de fer et d'argent.

APPORT DE CUIVRE. — La covellite  $\text{CuS}$  qui cristallise dans le système hexagonal est le sulfure du cuivre bivalent. Quoique observé assez fréquemment dans la nature et particulièrement dans les zones supergènes des gisements métallifères, ce composé est relativement instable. En effet l'action du soufre sur le cuivre conduit, dans nos conditions expérimentales, toujours au sulfure du cuivre mo-

novalent  $\text{Cu}_2\text{S}$ . D'autre part, la chaleur de formation de  $\text{CuS}$  est évaluée à 10 000 calories environ, alors qu'elle est voisine du double pour le sulfure de cuivre monovalent. Ce corps doit donc être particulièrement sensible aux transformations et effectivement par la méthode électrolytique, avec le sulfate de cuivre, nous avons obtenu des résultats très nets. Une large partie de l'échantillon, environ 1/5, était transformée.

Une telle quantité de matière favorisait le succès de tous les examens, auxquels nous faisons généralement appel.

L'examen microscopique a pu être pratiqué dans des conditions nettement meilleures que celles rencontrées précédemment car les préparations ont été normalement polies. Le minéral de néoformation se présente sous un aspect gris-blanc bleuté ; le polychroïsme n'est pas observable, la préparation ne comportant comme minéral de comparaison que la covellite. Entre nicols croisés, l'effet d'anisotropie est très faible. La courbe de dispersion du pouvoir réflecteur (fig. 19) est très voisine de celle qui nous a servi d'étalon (chalcocite de Mindouli).

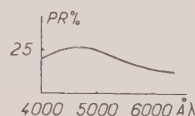


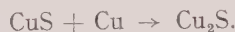
FIG. 19.

Le diagramme de rayons X effectué sur un peu de poudre de ce minéral a montré des raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,38 Å	1,86	1,51
2,38	1,68	1,41
1,94	1,64	1,34
		1,26

qui sont très proches de ceux de la chalcocite de référence et en bon accord avec ceux obtenus avec la chalcocite  $\alpha$  de l'Arizona (U. S.).

Nous avons la réaction :



La facilité avec laquelle cette transformation a été obtenue laissait supposer qu'un autre phénomène se superposait à celui que nous étudions.

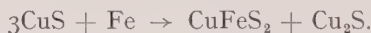
Aussi avons-nous réalisé une « chaîne » simplifiée dans laquelle un des électrolytes était supprimé. On peut représenter cette chaîne de la façon suivante :



Ainsi le courant électrique circule jusqu'au minéral dans des conducteurs métalliques (le mercure n'a pour but que d'assurer le contact) dans lesquels il ne lui est pas possible de se déplacer par l'intermédiaire d'ions <sup>(1)</sup>. Toutes les autres conditions expérimentales furent inchangées.

On constate aussi qu'il y a transformation très rapide en chalcocite. Sur des sections polies, traversant à la fois la zone transformée et les parties intactes, nous avons pu observer le front d'avancement du phénomène. Au microscope, on voit en certains endroits une limite nette entre la covellite et la chalcocite. En d'autres, au contraire, on assiste au passage graduel et continu de l'une à l'autre. Parfois des digitations semblent souligner des zones de moindre résistance. La covellite se décolore de plus en plus et perd en même temps sa forte anisotropie pour céder finalement la place à la chalcocite incolore et faiblement biréfléchante. Les propriétés optiques en lumière naturelle comme en lumière polarisée ainsi que les figures d'attaque confirment la détermination.

APPORT DE FER. — Comme pour les autres essais par voie électrolytique nous avons remplacé le sulfate de cuivre par le sulfate ferreux et l'électrode de cuivre par une électrode de fer. Toutes les autres conditions étaient semblables; mais, contrairement à ce qui s'était passé au cours de l'essai précédent, l'échantillon se détruit peu à peu et de petits fragments tombent au fond du récipient, la transformation se produisant avec augmentation de volume comme nous le verrons plus loin. L'examen microscopique de ces fragments révèle la formation de chalcopyrite :



La chalcopyrite a été déterminée par sa courbe de dispersion très caractéristique. L'observation de la limite entre le minéral primitif et le nouveau montre que des particules de chalcopyrite se détachent. Par places, cepen-

dant, on note un enrichissement progressif avec perte graduelle des propriétés de la covellite.

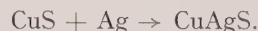
En choisissant des fragments particulièrement riches en chalcopyrite et en les réduisant en poudre, nous avons fait un diagramme de rayons X.

Nous avons observé sur celui-ci des raies correspondant aux intervalles réticulaires de :

3,4      1,86      1,59      1,21      1,08 Å

qui concordent avec ceux généralement admis pour la chalcopyrite.

APPORT D'ARGENT. — Les résultats obtenus avec le sulfate d'argent ont été tout à fait comparables à ceux obtenus avec le sulfate de cuivre. Une importante partie du minéral a été transformée. A l'examen microscopique on ne voit plus de covellite. Après un nouveau polissage, on observe par place le minéral d'origine; la ligne de transformation est nette, facilement observable, puisque, d'un minéral bleu, nous passons à des plages gris crème. En lumière polarisée, alors que la covellite présente ses colorations intenses habituelles, les plages du nouveau minéral forment un agrégat s'éclairant dans les teintes bleu-violet, rappelant celles de la stromeyérite, mais la structure « en feuille d'olivier » n'a pas été observée ici. Nous avons :



L'étude aux rayons X nous donne un diagramme assez riche où figurent en particulier les raies à :

2,58   2,03   2   1,97   1,87   1,72 Å

qui confirment la présence de la stromeyérite et celles à :

3,02   2,80   2,70   1,90   1,75   1,55   1,094 Å

qui proviennent de la covellite, minéral originel. Dans ce diagramme, nous n'avons trouvé aucune raie de l'argentite.

#### ESSAI PAR FRITTAGE

Par frittage, la covellite se comporte aussi d'une façon particulière puisque le minéral initial disparaît presque toujours complètement.

APPORT DE CUIVRE. — Avec le cuivre, rien ne subsiste de la covellite initiale. On obtient,

(1) Signalons que les mêmes conditions expérimentales n'ont donné aucun résultat avec les autres minéraux étudiés.



à sa place, un minéral gris bleuté faiblement anisotrope. Le diagramme de rayons X est caractérisé par les équidistances suivantes :

$$2,28 \quad 1,94 \quad 1,86 \text{ \AA}$$

comparables à celles de la chalcocite de l'Arizona. La dispersion du pouvoir réflecteur conduit à la courbe suivante qui entre dans la famille des courbes déjà obtenues avec ce minéral. Nous retrouvons donc la réaction :

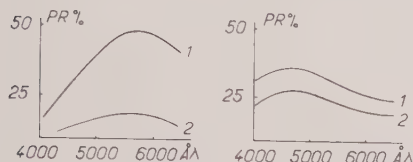
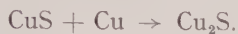


FIG. 20. — Pouvoir réflecteur de :

1 : chalcopyrite de référence 1 : chalcocite de référence  
2 : chalcopyrite de néoformation 2 : chalcocite de néoformation

**APPORT DE FER.** — L'apport de fer dans ces conditions a donné une association bornite-chalcopyrite au contact de la covellite restante. Ces deux minéraux ont été déterminés grâce à l'examen microscopique, leurs propriétés optiques étant très caractéristiques; néanmoins nous avons établi les courbes de dispersion qui sont en assez bon accord avec celles des produits naturels (fig. 20). Nous pouvons écrire :



**APPORT D'ARGENT.** — Avec l'argent, la grande facilité de transformation est une fois de plus mise en évidence. Il ne subsiste plus de covellite, le nouveau minéral présente une anisotropie assez vive et la microstructure particulière dite « en feuille d'olivier » de la stromeyérite. C'est à partir du produit préparé au cours de cette synthèse que nous avons établi les propriétés de ce minéral. En effet, on relève dans la bibliographie des divergences de vue au sujet des valeurs admises pour les espaces interréticulaires, ce qui rendait délicate son identification. La difficulté d'isoler le minéral dans les associations naturelles est sans doute à l'origine de ces confusions. Dans la nature, on ne rencontre qu'une seule combi-

naison de ces éléments. C'est le sulfure double de cuivre et d'argent que nous avons déjà obtenu à froid au cours des essais électrolytiques. Nous avons fait des essais à diverses températures. Dans tous les cas la covellite accuse de profondes transformations et perd ses propriétés optiques caractéristiques.

**A 600°.** — Dans les positions d'éclairement on voit des teintes vertes et violacées. Le diagramme de Debye et Scherrer de ce produit prélevé sous le microscope ne correspond plus à la covellite et les équidistances des plans réticulaires observés sont les suivantes :

2,38 Å	1,85	1,22	0,93
2,30	1,48	1,16	0,90
2,08	1,43	1,01	0,82
2,00	1,27	0,97	0,78

qui ne peuvent être attribuées immédiatement à aucune espèce.

**A 580°.** — On note un affaiblissement de l'anisotropie très important par rapport au précédent produit. Le diagramme X donne les intervalles :

3,24 Å	2,94	2,21	1,80	1,41
3,11	2,58	1,90	1,72	1,24
3,00	2,33	1,87	1,68	

un certain nombre d'entre eux figureront dans le diagramme de la stromeyérite.

**A 500°.** — Les plages transformées sont très peu anisotropes. Aux rayons X on relève pour les intervalles réticulaires les valeurs suivantes :

3,39 Å	2,00	1,51	0,95
3,24	1,94	1,22	0,91
3,00	1,86	1,17	0,83
2,59	1,70	1,07	0,78
2,32	1,68	1,01	

dont un grand nombre se retrouve dans la stromeyérite. Mais le minéral typique n'est réalisé qu'à une température plus basse vers 430° C.

**A 430°.** — A cette température, en effet, se manifestent pour la première fois les caractères optiques de la stromeyérite. Polychroïsme de réflexion à peine visible, coloration gris-blanc, légèrement violacé, anisotropie vive entre nicols croisés et structure en feuille d'olivier avec



extinction droite des lamelles qui ne laissent aucun doute quant à l'identification du minéral.

Schneiderhöhn et Ramdohr considèrent que celui-ci existe sous deux formes dont l'une ne présente pas la structure particulière. Mais, ajoutent ces auteurs, le simple fait d'en faire une préparation, ce qui élève quelque peu la température, amène toujours la formation du second type, dit de Guild, présentant la texture particulière. Avec le minéral ainsi déterminé nous avons fait un cliché de rayons X qui a donné les raies correspondant aux intervalles réticulaires suivants :

3,39 Å	4	1,72	9,4
3,24	5,8	1,68	3,3
3,00	2,9	1,43	2,9
2,81	1,9	1,40	5
2,58	20	1,29	2
2,03	4,8	1,25	5,8
2,00	5	1,23	5,8
1,97	4,3	1,13	2,9
1,93	1,4	0,93	2,5
1,87	6		

Les intensités des réflexions indiquées en regard ont été établies à partir d'un cliché microphotométré; elles sont notées de 0 à 20.

Tous ces intervalles se retrouvent dans un diagramme fait à partir de la stromeyérite du gisement connu du mont Lyell (Tasmanie) dont nous avons contrôlé l'homogénéité par l'examen microscopique.

Un diagramme tout à fait analogue aux précédents a été obtenu avec le produit synthétique reconstitué dans les conditions indiquées par G. M. Schwartz.

Soulignons le développement important de la raie à 2,58 Å et la constance des groupes :

2,03	2,00	1,97 Å
1,43	1,40	
1,25	1,23	

Étant donné l'identité des diagrammes réalisés avec les produits de synthèse préparés par deux voies différentes et celui du minéral naturel, nous pouvons considérer ces valeurs comme caractéristiques.

Ces trois groupes d'expériences montrent bien que la covellite se différencie des autres sulfures par un comportement spécial. En particulier l'apport de cuivre et d'argent donne lieu à un composé d'addition dans lequel le cuivre passe à la valence 1.

## CHAPITRE V

### APPORTS DE MÉTAUX PAR D'AUTRES PROCÉDÉS

Toujours <sup>(1)</sup> sur les mêmes sulfures on peut envisager d'autres procédés d'apports expérimentaux de métaux, par exemple :

- 1) la projection cathodique,
- 2) l'évaporation sous vide.

L'inconvénient de ces méthodes est la faible quantité de métal qu'il est possible de déposer, particulièrement pour la première d'entre elles. En ce qui concerne la seconde, l'épaisseur du dépôt est rapidement limitée, car, si on augmente le temps d'exposition aux vapeurs métalliques, un écaillage se produit et la couche n'est plus unique. Par ailleurs, tous les métaux ne sont pas déposables. Cependant, nous avons pu faire des essais à partir de la covellite et de la pyrite qui ont été recouverts, par évaporation sous vide, de cuivre et de fer.

Ces minéraux se sont comportés de la même manière que dans les autres expériences. La pénétration a été plus faible et n'a été observable que longtemps après le traitement.

Examinons très brièvement les résultats.

#### Covellite.

Le minéral parfaitement nettoyé par divers solvants énergiques et volatils, les acides ou les bases fortes étant proscrits, on effectua des dépôts de cuivre et de fer. Les préparations nous furent rendues dans un milieu neutre, une huile minérale. Elles ont été abandonnées durant un temps très long, de l'ordre de plusieurs années.

L'examen des préparations, taillées dans un fragment recouvert de cuivre, montra une transformation en chalcocite tout le long de la zone d'apport du métal. Cette dernière fut déterminée par l'examen optique et la dispersion du pouvoir réflecteur :



Quant à la préparation faite à partir du fragment recouvert de fer, elle montre aussi une zone transformée en chalcocite avec des punctuations de chalcoppyrite qui ont été

(1) Essais entrepris sur le conseil de M. le professeur Wyart.

déterminées seulement par l'examen optique, les faibles dimensions des plages ne permettant pas d'avoir recours à la dispersion du pouvoir réflecteur ou à l'étude roentgénographique :



### Pyrite.

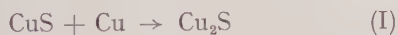
Dans les conditions définies précédemment, quelques petits cristaux de pyrite ont été recouverts de cuivre. Les échantillons furent examinés périodiquement ; les faces recouvertes de métal ont pris soit un aspect rosâtre, soit une teinte franchement bleue qui indiquerait une transformation. Il n'a pas été possible de faire l'examen aux rayons X ou un polissage ; la surface a été examinée telle quelle. Entre nicols croisés on pouvait penser que l'on avait affaire à la covellite, mais il s'agit peut-être d'un film superficiel.

## CHAPITRE VI

### DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION

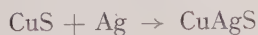
Nous avons souligné au cours de ce travail les réactions propres à la covellite. Ce minéral présente en effet un ensemble de caractères qui le distingue des autres sulfures étudiés. En dehors du fait que le cuivre y figure à la valence 2, il cristallise dans le système hexagonal.

Les réactions obtenues peuvent se schématiser d'une manière simple et se rattachent à la réduction du cuivre :



C'est la transformation qui a été réalisée avec plein succès par les diverses méthodes décrites.

Avec l'argent, nous avons :



tout à fait comparable à la précédente ; ce métal étant très voisin électroniquement du cuivre, il se substitue parfaitement à lui. Cependant, parfois l'argentite se forme et nous avons :



le cuivre ne reste pas inactif et donne aussitôt la réaction (I), ce qui conduit à écrire :



Ceci explique que nous avons parfois l'argentite et la chalcocite.

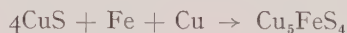
Enfin, avec le fer, la réaction est plus difficile :



et, pour la même raison que précédemment, le cuivre peut de nouveau participer à la réaction, en combinant avec (I) :



ou bien encore, par l'intermédiaire de la bornite :



et :



Le premier mode est illustré par les apports de métaux par évaporation sous vide, car cette technique ne permet pas de grands mouvements ioniques. Les expériences de frittage illustrent le second mode avec association bornite-chalcopyrite.

Remarquons que dans les essais électrolytiques la présence de bornite ou de chalcocite n'a pas été mentionnée ; il reste donc une certaine proportion de cuivre inemployée. Le métal retourne en solution et sa présence a été mise en évidence par l'analyse.

Cependant, si ces réactions semblent satisfaisantes stœchiométriquement, il ne faut pas oublier qu'elles restent symboliques. Dans une note importante, John Ridge (1949) attire l'attention sur des considérations volumétriques qui pourraient passer inaperçues. Si l'on considère la réaction (I), nous trouvons une augmentation de volume de 33 %. (Volume de la covellite  $34,24 \text{ \AA}^3$ , alors que la chalcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$  a pour volume  $45,54 \text{ \AA}^3$ , toutes choses étant égales par ailleurs.)

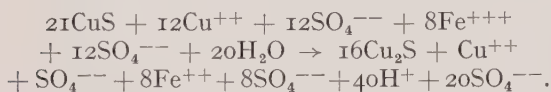
Si l'on envisage une transformation en argentite dont le volume est  $58,11 \text{ \AA}^3$ , la disparité volumétrique est encore plus importante. Enfin, avec la chalcopyrite ( $70,70 \text{ \AA}^3$ ), l'augmentation atteint près de 100 %.

Ces phénomènes ne sont pas un obstacle aux métasomatoses expérimentales. Dans la voie électrolytique, les zones transformées sont libres de contrainte. C'est ce qui explique

l'aspect particulier observé lors de l'enrichissement en fer de la covellite. L'échantillon se dégrade et tombe au fond du vase en s'épanouissant au point même où la transformation a lieu.

Dans le cas du frittage, on observe le gonflement des pastilles. Mais à l'échelle des phénomènes naturels on ne peut concevoir qu'une passe d'une certaine importance, même petite, double de volume. C'est pourquoi John Ridge (*op. cit.*), imagine des réactions équilibrées volumétriquement.

Voici comment il propose d'écrire la réaction (I) :



La différence de volume n'est alors plus que de 1,32 %.

Un certain nombre de molécules de covellite disparaît mais la mise en mouvement ne peut se faire par dissolution puisque la solubilité est extrêmement faible. L'auteur suggère l'oxydation du soufre  $\text{S}^{-2}$  en  $\text{S}^{+6}$  et, puisqu'il est nécessaire de conserver l'équilibre électrique, on fait appel à des phénomènes d'oxydation (ions ferreux en ions ferriques par exemple).

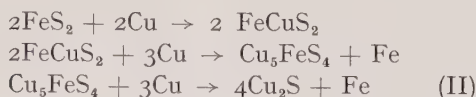
De ce point de vue, les transformations réalisées au laboratoire peuvent être transposées dans le milieu naturel.

Étudions maintenant les réactions obtenues dans le cas général.

Avec la pyrite  $\text{FeS}_2$  cubique, nous obtenons, par action du cuivre, comme terme final, la chalcocite. On schématisera cette réaction de la manière suivante :



Mais nous pouvons passer par l'intermédiaire des sulfures mixtes. On schématisera ainsi les réactions :



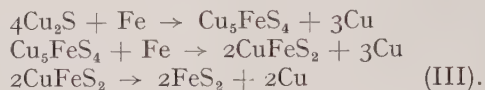
On parvient évidemment au même résultat que ci-dessus.

Les transformations par voie thermique illustrent parfaitement ce mécanisme : la pyrite traitée par le cuivre a donné la chalcoppyrite. Par enrichissement métallique, la chalcoppyrite donne la bornite et la chalcocite et enfin la bornite passe à la chalcocite.

Par la voie électrolytique, on obtient directement la chalcocite. C'est le moyen le meilleur pour obtenir cette transformation. Nous en voyons la raison dans la facilité d'évacuation du métal déplacé qui dans le cas du frittage reste sur place inutile et gênant.

Les résultats obtenus par les autres moyens d'apport ne permettent pas de conclure.

En partant de la chalcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$  et en enrichissant en fer, nous pouvons écrire :



Les frittages de bornite, de chalcocite et de chalcoppyrite ont donné des résultats en bon accord avec ce que nous venons d'écrire. La bornite se transforme complètement en chalcoppyrite. La chalcocite, quoique fort difficilement, donne de la bornite et un peu de chalcoppyrite. Quant à la chalcoppyrite elle-même, elle n'a rien donné. Par cette méthode, la réaction (III) n'a pas lieu.

Les transformations électrolytiques ont été plus favorables. La chalcocite donne la bornite et la chalcoppyrite. La bornite se transforme en chalcoppyrite ; mais on note aussi la présence de chalcocite, puisque nous sommes en présence de cuivre ; c'est la réaction (II) qui se produit (1).

Quant à la chalcoppyrite, il semble bien qu'elle accepte de se scinder ; mais au prix de grandes difficultés.

Les apports d'argent furent moins intéressants ; nous ne pouvons retrouver que l'argentite et la stromeyérite.

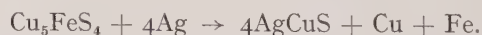
Les réactions les plus simples seront :



avec la chalcoppyrite, nous écrirons :



de même avec la bornite :



Elles sont bien illustrées par les transformations réalisées soit électrolytiquement, soit par frittage. Une certaine différence apparaît

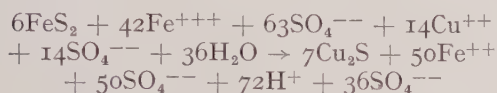
(1) Remarquons aussi que  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 \rightarrow \text{FeCuS}_2 + 2\text{Cu}_2\text{S}$  comme on le constate à Vaulry.



cependant entre les deux voies, car, électrolytiquement, nous obtenons moins souvent la stromeyerite.

L'évacuation du métal déplacé en est encore probablement la cause.

Nous retrouvons ici les difficultés volumétriques que nous avons abordées lors de la discussion relative aux transformations de la covellite. John Ridge y répond par de nouvelles équations chimiques basées sur des considérations analogues à celles que nous avons exposées. Il résume la transformation de la pyrite en chalcocite par exemple, sous la forme suivante :



avec une différence de volume inférieure à 1 %.

Toutes ces réactions étant possibles dans le milieu naturel, ces systèmes chimiques sont en évolution et il est nécessaire d'examiner comment les observations faites au cours de ces expériences sont en accord avec la cinétique.

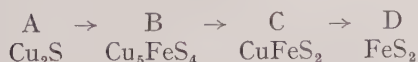
Les phénomènes de métasomatoses se réalisent lentement vis-à-vis des réactions chimiques simples ; nous ne sommes donc pas éloignés d'un état d'équilibre qui se déplace par l'apport de cuivre ou de fer. L'évolution est lente car elle a lieu en milieu condensé, mais divers facteurs influencent celle-ci.

Le rôle de la *pression*, pour important qu'il soit, n'appelle aucune remarque.

La *température* choisie était aussi élevée que possible, sans atteindre un degré incompatible avec l'idée directrice de notre travail de ne pas s'écarter trop des conditions naturelles. Lors des expériences électrolytiques, nous avons effectué des essais à chaud, et les résultats furent obtenus beaucoup plus rapidement.

L'*état physique* n'a pas manqué de jouer un grand rôle. Nous avons souvent mentionné que les réactions semblaient s'amorcer à partir de cassures ou de zones de moindre résistance.

L'examen optique a montré, dans de nombreux cas, la présence de plusieurs minéraux de néoformation. Considérons une suite de transformations par exemple :



Si  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  est moins rapide que  $\text{B} \rightarrow \text{C}$ , le constituant B ne devrait pas être visible puis-

que, aussitôt apparu, il sera transformé en C.

C'est en effet ce que nous observons parfois. Par exemple, dans les expériences de frittage, la bornite s'est transformée entièrement en chalcopyrite ; nous pouvons donc considérer cette réaction comme rapide.

La chalcocite, par contre, évolue lentement vers la chalcopyrite, avec présence d'une faible quantité de bornite ; la réaction chalcocite-bornite est particulièrement lente.

Si nous examinons de ce point de vue l'ensemble des réactions effectuées, nous voyons que des minéraux de constitution simple :



régissent difficilement.

La chalcopyrite  $\text{CuFeS}_2$  est déjà plus sensible quant à la bornite  $\text{CuFeS}_4$  plus complexe, elle donne lieu à des transformations faciles.

Pour préciser ces réactions, il faudrait tenir compte des variations d'énergie libre.

John Ridge (*op. cit.*) donne des exemples d'utilisation de cette notion. Malheureusement les valeurs relatives à ces minéraux ne sont pas connues.

#### ÉTUDE DU MÉCANISME DE PÉNÉTRATION DU MÉTAL D'APPORT

Au temps 0 (fig. 21) une partie du métal d'apport est en présence du minéral à transformer. Des atomes, des ions se trouvent ensemble dans la zone que nous appellerons « zone réactionnelle ». Les potentiels chimiques étant élevés, les deux milieux chercheront à s'interpénétrer et nous aurons production du nouveau composé.

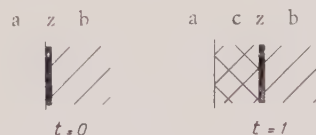


FIG. 21. — a : métal ; b : minéral formé  $\text{S}_p\text{N}_q\text{M}_r$  ; c : minéral formé  $\text{S}_p\text{N}_{q+n}\text{M}_{r+m}$  ; z : zone réactionnelle.

Au temps  $T_1$  nous nous trouvons en présence d'un système plus compliqué, comportant le métal d'apport, le minéral formé et le minéral originel. Pour parvenir à la « zone réactionnelle », la quantité de métal complémentaire doit traverser le nouveau composé par diffusion : soit intergranulaire, soit au tra-



vers même du minéral de néoformation. La première alternative ramène au cas précédent, examinons la seconde. Le métal doit cheminer au travers du composé déjà formé. Ceci s'explique sans trop de difficultés par la diffusion interstitielle si la taille des rayons ioniques le permet. (Il semble que ce soit généralement le cas si l'on considère, à la suite de Hume-Rothery (1), qu'une variation de dimension allant jusqu'à 15 % est acceptable.)

Sur le tableau ci-dessous nous voyons en effet que les rayons ioniques des métaux considérés sont assez voisins. Mais ces considérations, par trop géométriques, doivent être assouplies par l'intervention d'autres facteurs tels que le potentiel d'ionisation de Arhens (1953.)

Tableau des rayons ioniques.

Cu	+	0,96	Ahrens
	++	0,72	
Fe	++	0,74	<i>id.</i>
	+++	0,64	
Ag	+	1,26	<i>id.</i>
	++	0,89	
Ge	++	0,73	<i>id.</i>
	+++	0,53	
Sn	++	0,93	<i>id.</i>
	+++	0,71	
S	—	1,74	Goldschmidt
		1,84	Pauling

On peut aussi envisager la diffusion par substitution puisqu'elle n'altère en rien l'équilibre de l'édifice formé, le nouvel élément y étant déjà présent.

Voyons maintenant de plus près ce qui se passe dans la « zone réactionnelle ». Le potentiel chimique du métal, dans le minéral de néoformation, étant encore élevé, celui-ci tend à pénétrer plus avant. Pour qu'il y ait réarrangement de la structure, il faut qu'il soit déjà assez abondant. Il ne peut l'être que sous forme de solution solide qui se forme soit par diffusion, soit par substitution, dans des positions normales, soit par l'usage de places videntes dues aux imperfections cristallines dont Schottky (1929) a montré l'importance. Une fois ces matières premières mises en place, la réaction pourra avoir lieu accompagnée du réarrangement cristallin.

Ahrens (1953), malgré le caractère covalent très marqué des sulfures, a mis en évidence la

relation entre le potentiel d'ionisation et la structure. Cependant, la plupart des sulfures minéraux sont de nature métallique ou semi-métallique et, si on a envisagé le caractère partiellement ionique de leurs liaisons, on ne s'est que peu préoccupé de leur nature métallique. Alfred J. Frueh Jr. (1954) présente à ce sujet quelques hypothèses qui expliqueraient la réorganisation des réseaux à partir d'une certaine concentration de l'élément nouveau dans la solution solide. Hume-Rothery, en effet, a observé que les composés intermétalliques correspondaient à un rapport défini d'électrons libres par atome et l'explication en accord avec la théorie électronique des métaux en a été avancée par H. Jones (1937). Mais les systèmes comportant du soufre diffèrent des systèmes entièrement métalliques (variation de la conductibilité avec la température par exemple). Frueh poursuit son raisonnement en considérant les sulfures riches en fer comme des semi-conducteurs intrinsèques et ayant une zone de Brillouin juste remplie et une bande d'énergie interdite entre la zone remplie et la zone suivante. Si on apporte de nouveaux électrons libres, ces électrons supplémentaires doivent chercher à atteindre un niveau d'énergie plus élevé. Le solide de Fermi s'élargit alors dans toutes les directions jusqu'à ce qu'il touche la zone de Brillouin. A ce moment les électrons successifs rempliront plus rapidement le volume restant de la zone plus élevée. Une autre structure pourra être avantageuse si les zones de Brillouin de cette dernière ne sont atteintes que pour un rapport électrons/atomes plus élevé. Frueh donne un tableau avec les rapports électrons/atomes de quelques minéraux. (Nous le reproduisons ci-après.)

Si on calcule, à partir des formules, ce rapport pour les corps mentionnés dans le tableau en considérant les électrons extérieurs comme participant seuls à la constitution du solide de Fermi (cuivre l'électron, fer 3 et soufre 6), on voit que pour la chalcopryrite, la bornite et la digénite les zones de Brillouin sont remplies. En ce qui concerne la chalcocite et la covellite avec les rapports 2,7 et 3,5, on s'écarte sensiblement des valeurs du tableau. Mais, pour la covellite, Bragg a fait observer qu'il y a deux sortes d'atomes de soufre et écrit la formule  $\text{Cu}_3\text{S}_2$ ; le groupe  $\text{S}_2$  ne participerait pas au nuage électronique de Fermi. Nous avons alors le rapport 1,5; de même, si nous considérons la chalcocite comme  $\text{Cu}_8\text{S}_2\text{S}_2$ , nous avons le rapport 1,7. Un apport de fer à la chalcocite,

(1) Et Mabbot et Channel-Evans.

par exemple, accroît le nombre d'électrons par atome; aussi, à partir d'un certain rapport, un changement de structure permettrait aux électrons d'occuper des niveaux énergétiques moins élevés et de correspondre, pour finir, à un remplissage exact d'une zone de Brillouin.

**Tableau des rapports  $e/a$  (d'après Frueh).**

Minéral	Indices déterminant les zones principales	Rapport $e/a$
Chalcopyrite . . . .	112, 200, 004	1
	204, 220	4
Bornite . . . . .	311, 222	0,5
	400	1,6
	440	3,2
Digénite . . . . .	200	1,4
	220	2,9
Chalcocite . . . . .	102, 110	1,7
	103, 110	3,3
Covellite . . . . .	102, 103	0,5
	110, 006	1,5

Cette hypothèse expliquerait qu'à partir d'une certaine saturation l'introduction du métal par solution solide amène un changement de structure correspondant à la transformation effective.

Nous avons remarqué au cours de cette discussion que la température jouait un rôle important et cependant les résultats obtenus par voie thermique et par voie électrolytique étaient comparables alors qu'une différence de l'ordre de 250° C existait entre ces divers essais. C'est sans aucun doute l'action du courant électrique qui comble cette différence. Si nous considérons de nouveau ces composés comme ioniques, il est normal qu'ils présentent une conductibilité électrolytique et qu'ils jouent le rôle d'électrolyte solide. Cette idée est fort ancienne, elle apparaît chez Faraday (1833), se précise avec Hittorf (1851) et est reprise par A. Audubert (1917) en ces termes :

« Leurs observations vérifiées depuis établissent que par le passage d'un courant les sulfures (de cuivre et d'argent) sont électrolysés. De tels électrolytes donneraient du soufre à l'anode et du métal à la cathode. »

et plus loin :

« ...une telle quantité de soufre électrolysé serait répartie dans toute la masse du sulfure <sup>(1)</sup>. »

(1) Lors d'une conversation récente, feu M. Audubert conservait la même opinion à ce sujet.

On voit, en effet, difficilement les gros ions de soufre circuler dans un réseau. On comprend alors que de nombreuses vacances se créent précisément là où le métal nouveau se porte, tandis que le métal déplacé loin d'encombrer à la cathode est repris par la solution dénommée secondaire et se fixe finalement sur la cathode de platine.

Nous nous sommes d'ailleurs assuré que ce métal ne provenait pas d'une attaque chimique du sulfure par l'acide de la solution. S'il en avait été ainsi, des molécules entières auraient été affectées et le soufre serait apparu sous forme d'hydrogène sulfuré qu'il eut été facile de mettre en évidence.

Alors que jusqu'ici nous avons envisagé le changement de structure comme l'aboutissement d'un processus physico-chimique, examinons maintenant si inversement les conditions structurales n'auraient pas favorisé les remplacements par un phénomène qui se rapprocherait de l'épitaxie. C'est dans cet esprit que nous avons traité la chalcopyrite par l'étain et le germanium.

Chalcopyrite et stannite sont en effet très voisines ; elles cristallisent dans le système quadratique, avec les groupes de recouvrement 142d et 142m. Les valeurs de  $a_0$  et  $c_0$  sont respectivement 5,24 et 10,30 Å pour la chalcopyrite et 5,46 et 10,72 pour la stannite. La structure de la reniérite était indéterminée, mais dans une publication récente (*op. cit.*) nous avons établi pour ce minéral les paramètres 5,32 et 10,46 Å ainsi qu'un schéma structural.

Nous avons depuis vérifié cette hypothèse par le calcul des facteurs de structures et nous avons comparé les valeurs obtenues avec celles observées à partir d'un cliché de poudre microphotométré.

Les rapports :

$$R' = \frac{\sum |F_o - F_{cal}|}{\sum |F_{cal}|} \quad R'' = \frac{\sum |F_o - F_{cal}|}{\sum |F_o|}$$

ont une valeur voisine de 0,09 ; mais, par cette méthode, les raies voisines n'avaient pu être séparées et avaient été comptées globalement.

Pour les distinguer, nous avons utilisé un diffractomètre enregistreur ; les valeurs  $R'$  et  $R''$  furent du même ordre, ce qui confirme l'exactitude du calcul précédent.

Cependant, il faut considérer <sup>(1)</sup> que ces métaux, ayant des facteurs de structures assez voisins, pourraient se remplacer sans entraîner des différences notables. En prenant la moyenne de ces facteurs, les calculs conduisent pour le minéral envisagé à des rapports  $R'$  et  $R''$  légèrement moins satisfaisants.

Les observations expérimentales peuvent aussi être interprétées dans ce sens. La transformation de la chalcopryrite en stannite a été laborieuse alors que, si la similitude des mailles avait eu une action prépondérante, elle aurait dû s'effectuer facilement. Il en est de même avec l'apport de germanium. Si celui-ci avait pu prendre place dans la structure en un point quelconque occupé normalement par le cuivre ou même le fer, cette substitution se serait faite et nous aurions observé optiquement un passage graduel de la chalcopryrite à la réniérite.

En résumé, toutes ces transformations, réalisant l'apport d'un métal nouveau dans le réseau cristallin, conduisent finalement à un changement de structure.

Cette discussion et les résultats qui l'illustrent permettent d'expliquer les aspects microscopiques observés sur les échantillons prélevés dans les gîtes métallifères et que nous avons rappelés dans le préambule de ce travail.

Pour conclure, nous examinerons dans quelle mesure les conditions des expériences réalisées sont comparables aux processus naturels.

En ce qui concerne les méthodes thermiques, il n'est pas impensable qu'au cours de l'histoire d'un gisement sa température ait atteint les quelques centaines de degrés nécessaires. Les notions communément admises sur les gîtes hydrothermaux et ce terme lui-même expriment bien que des variations de température ont présidé à la mise en place de ces formations ou à leur remaniement.

Voyons maintenant s'il existe, au sein de l'écorce terrestre, des différences de potentiel et quel peut être leur ordre de grandeur.

Presque toujours le sol est conducteur, car on doit considérer l'ensemble comme baignant dans un électrolyte. Dans ce milieu conducteur, des courants électriques s'établissent; ce sont d'abord les courants telluriques d'origine cosmique. Ils sont très faibles, les tensions relevées n'atteignent que rarement 20 mV. Mais d'autres

phénomènes ont des effets plus considérables, citons : l'électrofiltration, l'électrocapillarité et la polarisation spontanée due aux gîtes minéraux. Cette dernière retiendra particulièrement notre attention.

Assimilons un gîte à une masse métallique plongeant dans un électrolyte dissymétrique, car l'eau d'imbibition du sol n'a pas partout la même composition. En surface, au-dessus du niveau hydrostatique, l'eau est riche en oxygène au-dessous, elle n'est pas oxygénée. Il s'agit donc d'une sorte de pile à gaz. Par suite de la tendance à l'entropie maxima, le courant circulant par électrolyse, il y a formation d'hydrogène à la cathode, c'est-à-dire en haut de l'amas alors que l'oxygène se forme en profondeur. Si le corps métallique enfoui est oxydable, le phénomène est renforcé, car à l'effet de pile s'ajoute l'énergie chimique libérée par oxydation. Le minerai oxydable joue le rôle du dépolarisant des piles ordinaires. Les courants ainsi produits circulent aux abords des gîtes; ils sont décelables en surface avec des appareils convenables. Ils permettent la prospection géophysique des gîtes métallifères par polarisation spontanée. Les anomalies ainsi enregistrées atteignent facilement 500 mV, correspondant à l'intérieur même du gisement à des différences de potentiel de l'ordre de celles que nous avons utilisées au laboratoire. Ces données numériques permettent de comprendre la faiblesse quantitative des résultats que nous avons observés; en effet, E. Poldini (1938) eut l'idée de calculer, à partir de valeurs relevées sur le terrain au cours des prospections géophysiques, la quantité de minerai nécessaire (c'est-à-dire transformé) à l'entretien d'une telle pile. Pour la pyrite, dans des conditions de fonctionnement maxima, 15 kg disparaîtraient par an <sup>(1)</sup> !

Du point de vue électrique, nous avons considéré le gisement dans son milieu puis dans son ensemble; étudions-le maintenant à une échelle plus réduite encore, celle de l'échantillon.

R. C. Wells, dans son ouvrage (1914), donne une série de valeurs d'où il ressort qu'une tension de l'ordre du volt existerait entre deux minéraux. Nous avons refait quelques mesures de potentiel d'électrode, bien que nous sachions qu'il est impossible d'atteindre des résultats rigoureux puisqu'on ne dispose pas d'électrode

(1) M. Curien, communication privée.

(1) Tension 1 V, résistance intérieure + extérieure 1  $\omega$ .



normale reproductible de sulfure ni même de soufre. Les différences de potentiel ont été mesurées avec un voltmètre électronique à courant continu. La pile est constituée par une électrode au calomel, reliée par un pont à une solution normale de chlorure de potassium ou d'acide sulfurique dans laquelle le minéral est immergé. (Il n'est pas possible évidemment de choisir, comme on le ferait pour un métal, une solution contenant l'ion du solide considéré.) Une goutte de mercure assurait le contact entre le minéral et le conducteur.

Voici, tous calculs faits, les tensions par rapport à l'hydrogène, relevées dans ces conditions :

	acide sulfurique normal	chlorure de potassium normal
Pyrite.....	+0,55	+0,54
Pyrrhothite.....	0,50	0,47
Chalcocite.....	0,39	0,35
Covellite.....	0,43	0,31
Chalcopyrite.....	0,44	0,48
Bornite.....	0,22	0,21
Galène.....	0,36	0,41

La seule conclusion qu'il est raisonnable de tirer de ces valeurs est l'existence d'une force électromotrice en chaque point d'une minéralisation.

La nature nous offre de nombreux exemples de dépôts métallifères dont la genèse trouve une explication satisfaisante dans les phénomènes réalisés au cours de nos expériences. Parmi eux, l'un des plus importants et des mieux étudiés est le gisement de Butte-Anacunda (Montana, U. S. A.). La minéralisation se développe dans un massif granitique traversé par des dikes de rhyolite ; seul le granite est minéralisé. On distingue une zone profonde suivie d'une zone de cémentation, elle-même recouverte par une zone d'oxydation. D'après R. H. Sales et C. Meyer, dans la zone profonde la chalcocite est associée à la pyrite tandis que la zone de cémentation comporte tout un ensemble de minéraux cui-

vreux : chalcopyrite, bornite et chalcocite (on y trouve aussi cuivre gris et énarigite). Ces auteurs relatent des observations faites au niveau 3 500 (1) à l'intersection du dike et du filon. Ils considèrent que l'apparition de la bornite et de la chalcopyrite dans ce secteur est due à l'effet thermique de la roche volcanique sur la chalcocite et la pyrite préexistantes. Ils signalent à l'appui de cette hypothèse une découverte exceptionnelle faite dans la mine Belmont où un bloc de chalcopyrite, bornite et quartz a été trouvé enveloppé dans la rhyolite. Incontestablement il s'agit d'un morceau arraché à la zone profonde et entraîné par la montée du dike. Cette interprétation des conditions géologiques rejoint les résultats de nos expériences de frittage ; rappelons qu'à 250° nous avons transformé en présence de fer la chalcocite en bornite et en chalcopyrite. Dans la réaction naturelle le fer est fourni par la dissociation de la pyrite qui entraîne en même temps un excès de soufre. D'après Sales et Meyer, cet élément se retrouve dans la zone périphérique où l'on observe la transformation de carbonate de manganèse (rhodocrite) en sulfure de manganèse (alabandine).

Ils signalent, par ailleurs, sans en expliquer l'origine, l'existence de fils d'argent au travers de cristaux de carbonate au voisinage d'une masse de chalcocite argentifère. Nous pensons qu'ils ont pris naissance par voie électrolytique. On sait que de tels fils se produisent lorsqu'on introduit des ions métalliques, et en particulier l'argent, dans des cristaux ioniques placés dans un circuit électrique. Les solutions électrolytiques proviennent certainement du lessivage de la zone d'oxydation. Le fait que la zone de cémentation contient, d'après Delaunay, trois fois plus de cuivre que la zone profonde, montre l'ampleur que peut atteindre la migration des ions métalliques en solution.

(1) Profondeur exprimée en pieds.

## BIBLIOGRAPHIE

- ARHENS (1953). — *Geochim. cosmochim. Acta*, 3, 1.  
 AUDUBERT (1917). — *J. Phys. Radium*, Fr., 7, 209.  
 BERL (1951). — *Physical methods in chemical analysis*, Academic press, New York.  
 BEVILLARD (1950). — (Thèse) (*Bull. Soc. Chim.*, 1954).  
 BOLFA (1949). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 22, 1739.  
 BUGGE, J. A. W. (1945). — *Norsk Vidensk.*, Oslo 1 Math. Nat. Klasse, n° 13.  
 DOUGLAS, G. V., GOODMAN et MILLIGAN (1946). — *Econ. geol.*, U. S. A., 41, 546.  
 FOX, R. W. (1830). — *Philos. Trans. r. Soc.*, G.-B., 2, 399.



- FRUEH, A. J. (1954). — *Geochim. cosmochim. Acta*, 6, 79.
- GILLIS, J. et HOSTE, J. (1950). — *Réactifs pour l'analyse qualitative minérale*, 4<sup>e</sup> rapport, Paris, p. 19.
- GLAZUNOW (1929). — *Chim. Industr., Fr., Spéc.* n° 425.
- HERMANCE et WADLOW (1951). — *Physical methods in chemical analysis*, Acad. Press, New York, p. 155.
- HILLER (1935). — *C. R. Soc. Phys. Hist. Nat.*, Genève, 52, 119.
- HOCART et MOLLÉ (1949). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 229, 424.
- HOCART et MOLLÉ (1952). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 234, 111.
- HOCART, MONIER et WEIL (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1084.
- KOLTHOFF (1950). — *Text book of qualitative inorganic analysis*, Mac Millan, Londres.
- LEVY, C. et PROUVOST, J. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 59.
- ORCEL, J. et RIVERA PLAZZA, G. (1928). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 51, 213.
- ORCEL, J. (1934). — *Introduction aux études minières coloniales* (Public. Bur. Études Géol. Min. Col.).
- ORCEL, J. (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 66, 435.
- PASTANT (1956). — Thèse, Nancy.
- POLDINI (1938). — *Bull. lab. Géol.*, Université Lausanne, 61.
- PROUVOST, J. (1959). — *C. R. Congrès Soc. Sav.*, Dijon.
- RIDGE, J. (1949). — *J. Geol.*, U. S. A., 57, 1.
- SALES et MAYER (1951). — *Econ. Geol.*, U. S. A., 46, 813.
- SCHLUMBERGER, C. et M. (1922). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 174, 477.
- SCHOELLER et POWELL (1955). — *The analysis of Minerals and ores*, Ch. Griffin, Londres.
- WEIL (1951). — *C. R. Acad. Sci. Paris*, 233, 663.
- WELLS (1914). — *U. S. Geol. Surv.*, n° 548.

## Étude comparative de l'ampangabéite et de la samarskite

PAR L. VAN WAMBEKE,

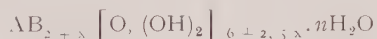
Centre Commun de Recherches, Euratom, Ispra, Italie.

**Sommaire.** — L'étude a été effectuée sur des ampagabéites et des samarskites d'origines très diverses, principalement par la méthode combinée diffraction-fluorescence X et par l'analyse thermique différentielle. L'analyse par fluorescence X a servi à préciser la composition chimique de ces minéraux.

Les spectres de fluorescence obtenus sur les zones internes saines sont identiques pour les ampagabéites et les samarskites compte tenu des remplacements ioniques. Pour les zones altérées de ces deux minéraux, on observe un lessivage très prononcé de l'Y, moins prononcé de l'U et du Ca, et des autres terres rares et fréquemment un enrichissement en Pb. Les spectres de diffraction obtenus après recristallisation pour les parties saines d'ampangabéites et de samarskites sont identiques de même que pour les parties altérées. Principalement pour les spectres de diffraction des parties saines, on retrouve la structure fondamentale de la série pyrochlore-microlite-bétafite plus un certain nombre de raies caractéristiques de la samarskite.

Les courbes d'analyse thermique différentielle montrent pour les parties saines des deux minéraux étudiés un pic exothermique situé entre 710 et 715° C et pour les parties altérées un pic situé entre 670 et 685° C.

Nous proposons également pour les parties altérées de ces deux minéraux une nouvelle formule chimique globale :



où A = TY, TCe, U, Ca, Fe, Th, Pb et B = Nb, Ta, Ti, Sn.

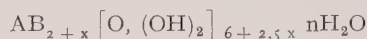
Cette formule tient compte de la lixiviation d'un certain nombre d'éléments ainsi que de l'hydratation. Cette étude montre la très grande analogie de ces deux minéraux métamictes.

**Abstract.** — This study was done on various samples of ampagabeites and samarskites mostly by the combined X-ray diffraction-fluorescence method and also by differential thermal analyses. The X-ray fluorescence analysis was used for the determination of the chemical composition of these metamict minerals. The X-ray fluorescence pattern obtained on the inner zones were identical for both minerals, taking account of possible ionic replacement. For the weathered zone of these minerals, a pronounced lixiviation of Y and also U, Ca and the other rare earths was observed often with an enrichment of Pb.

The diffraction patterns taken after recrystallisation were identical for the inner zones of ampagabeites and samarskites and also for the weathered zones. In the case of the inner zones especially, the fundamental structure of the pyrochlore-microlite-betafite series was found in the diffraction patterns with extra lines characteristic of samarskites.

The differential thermal analysis shows for the inner and non weathered zones of both minerals an exothermic peak at 710 — 715°C and for the weathered zones a peak between 670 and 685°C.

We also propose for the weathered zones of ampingabeites of samarskites a new chemical formula :



where A = TY, TCe, U, Ca, Fe, Th, Pb and B = Nb, Ta, Ti, Sn.

This formula takes account of the hydration and the lixiviation of some chemical elements.

This study shows the identity of ampingabeite with samarskite,

## I. INTRODUCTION.

En 1912, Lacroix décrit l'ampingabéite, nouvelle espèce minérale de la série des oxydes complexes à Nb, Ta et Ti (1912) en la rapprochant de la samarskite (1922). En 1914, Sabot mettait déjà en doute la validité de ce minéral qu'il considérait comme une hydroxénite (1914). Depuis cette époque, peu d'études ont été effectuées sur ce minéral dont les conditions de gisements sont fort analogues à celles de la samarskite. En effet, ces deux minéraux se rencontrent dans les pegmatites potassiques parfois riches en muscovite. L'étude des ampingabéites et des samarskites que nous présentons ici a été entreprise par la méthode combinée diffraction-fluorescence X (Van Wambeke, 1958) et par l'analyse thermique différentielle.

## II. EXAMEN MACROSCOPIQUE

### DES AMPANGABÉITES ET DES SAMARSKITES.

Les échantillons d'ampingabéites et de samarskites ont été au préalable triés au microscope binoculaire. Cet examen nous a permis de reconnaître notamment pour les ampingabéites deux à trois zones distinctes :

- 1) Une zone interne, non altérée, à cassure conchoïdale de couleur noire;
- 2) Une zone intermédiaire d'altération, de couleur brune à brun rouge;
- 3) Une zone externe fort altérée dont la couleur varie du jaune brun au jaune miel.

Suivant le degré d'altération plus ou moins prononcé de l'ampingabéite, la zone interne peut être absente. Cette disposition s'observe aussi sur certaines samarskites. Des mesures de densité effectuées par la méthode du flotteur (Spaepen, 1957) ont donné les résultats suivants :

## SAMARSKITES.

<i>Localité</i>	<i>Densité</i>
Chaffee Cy, Colorado, U. S. A.....	5,28
Itambe, Bahia, Brésil.....	5,22
Ahi Tromby, Madagascar.....	5,22
Iveland, Norvège.....	4,90
Elota, Ituri, Congo belge.....	4,82
Miradouro, Brésil.....	4,80
Fazenda do Salto, Mun. de Ferros, Brésil :	
zone interne.....	4,25
zone externe altérée.....	3,74

## AMPANGABÉITES.

<i>Localité</i>	<i>Densité</i>
Ampangabé II, Madagascar :	
zone interne.....	5,81
Ampangabé I, Madagascar	
zone interne.....	5,16
Ambatofotsikely, Madagascar :	
zone interne noire.....	4,96
zone externe brun jaunâtre.....	3,37
Éch. CEA n° 1, Madagascar :	
zone interne brun-noir.....	4,57
zone externe brun clair.....	3,43
Jefferson Cy, Colorado, U. S. A.....	4,14
Éch. CEA n° 2, Madagascar :	
zone interne brun clair, altérée.....	3,88
zone externe jaune-brun.....	3,43

Le tableau des ampingabéites montre de très grandes variations de densité depuis les zones saines jusqu'aux zones externes altérées. De plus, la densité des zones saines est du même ordre de grandeur que celle des samarskites.

## III. EXAMEN DES AMPANGABÉITES ET DES SAMARSKITES AU MOYEN DE LA FLUORESCENCE X.

Nous avons utilisé la fluorescence X dans le premier stade d'investigation des minéraux métamictes (Van Wambeke, 1958). Cette tech-

nique permet, avec une certaine habitude, une détermination semi-quantitative de la plupart des éléments chimiques qui entrent dans la composition de ces minéraux, ce qui évite de longues manipulations chimiques. Tous les éléments situés entre les nombres atomiques 12 et 92 inclus sont détectés très aisément surtout depuis le développement récent de la spectrométrie de fluorescence X sous vide (1 mm de Hg) qui permet de déceler rapidement des éléments tels que Ca, Si, P, etc. La technique de fluorescence X nous a servi également à vérifier et à interpréter les résultats de la diffraction et de l'analyse thermique différentielle, notamment dans le cas des minéraux métamictes. L'expérience nous a montré également que la combinaison de la diffraction et de la fluorescence est indispensable pour obtenir des résultats valables.

Une première classification des minéraux métamictes s'obtient directement à partir des spectres de fluorescence X et peut s'établir à partir de cinq groupes.

**1) Minéraux métamictes à Nb, Ta riches en Ti (plus de 10 % de  $TiO_2$ ).**

- a) Minéraux riches en terres rares, Nb, Ta avec Nb > { Euxénite-polycrase (O) <sup>(1)</sup>  
Priorite-aeschnite (O)
- b) Minéraux riches en terres rares, Ta, Nb avec Ta > Nb { Tanteuxénite (O)
- c) Minéraux pauvres en terres rares, riches en Ca, U { Bétafite (C) <sup>(1)</sup>

**2) Minéraux métamictes à Nb, Ta, pauvres en Ti (moins de 10 % de  $TiO_2$ ).**

- a) Minéraux riches en terres rares, Nb, Ta avec Nb > Ta { Samarskite-(am-pangabéite) (O)  
Fergusonite (M) <sup>(1)</sup>
- b) Minéraux riches en terres rares, Ta, Nb avec Ta > Nb { Yttrotantalite (O)  
Formanite (M)
- c) Minéraux pauvres en terres rares, riches en Ca { Pyrochlore-micro-lite (C)
- d) Minéraux assez pauvres en terres rares avec Sn { Hjelmitte (O)

(1) Systèmes cristallins :

C = Cubique O = Orthorhombique T = Tétra-gonal  
M = Monoclinique H = Hexagonal (rhomboédrique).

Bull. Soc. franç. Minér. Crist., 1960.

**3) Minéraux métamictes titanifères (Nb, Ta pratiquement absents).**

- Titanates radioactifs { Davidite (H ?) <sup>(1)</sup>  
Brannérite (?)

**4) Minéraux métamictes zirconifères à Nb, Ta, Ti.**

Polymignite (O)

**5) Minéraux silicatés radioactifs parfois métamictes.**

- a) Silicates de Zr { Zircon (T) <sup>(1)</sup>  
Cyrtolite (T)
- b) Silicates de Th, U { Thorite (T)  
Thorogummite (T)
- c) Silicate à Ca, terres rares Fe, Mn, Al { Allanite (M)
- d) Silicate à Ca, terres rares et Ti { Tcheffkinite (M)
- e) Silicate à Be { Gadolinite (M)

Ce dernier groupe doit être encore complété par les minéraux radioactifs des pegmatites syénitiques et roches apparentées.

Pour faciliter le travail de dégrossissage, nous avons également utilisé quelques minéraux métamictes types de composition chimique connue, aux fins de comparaison.

Les samarskites et les parties peu ou non altérées des amfangabéites analysées au moyen de la fluorescence X possèdent la composition chimique suivante :

éléments majeurs (plus de 10 %) : Nb, TY <sup>(2)</sup>, Ta, (U) <sup>(3)</sup> ;  
éléments à teneurs comprises entre 5 et 10 % : (Ta), Fe, U (Th) ;  
éléments à teneurs comprises entre 1 et 5 % : Th, TCe <sup>(2)</sup>, (Ti) (Ca) ;  
éléments à teneurs inférieures à 1 % : Sn, Pb, Zr, Mn, Ti, Ca, Sr.

La samarskite d'Elota, Ituri, Congo belge, est une exception. Elle possède une teneur appréciable en Ca (5 à 8 % de CaO). La samarskite de Miradouro, Brésil, présente des teneurs très variables en Y (de 2 à plus de 10 % d' $Y_2O_3$ ).

Les parties altérées de samarskites et les zones externes d'ampangabéites ont une com-

(1) Systèmes cristallins :

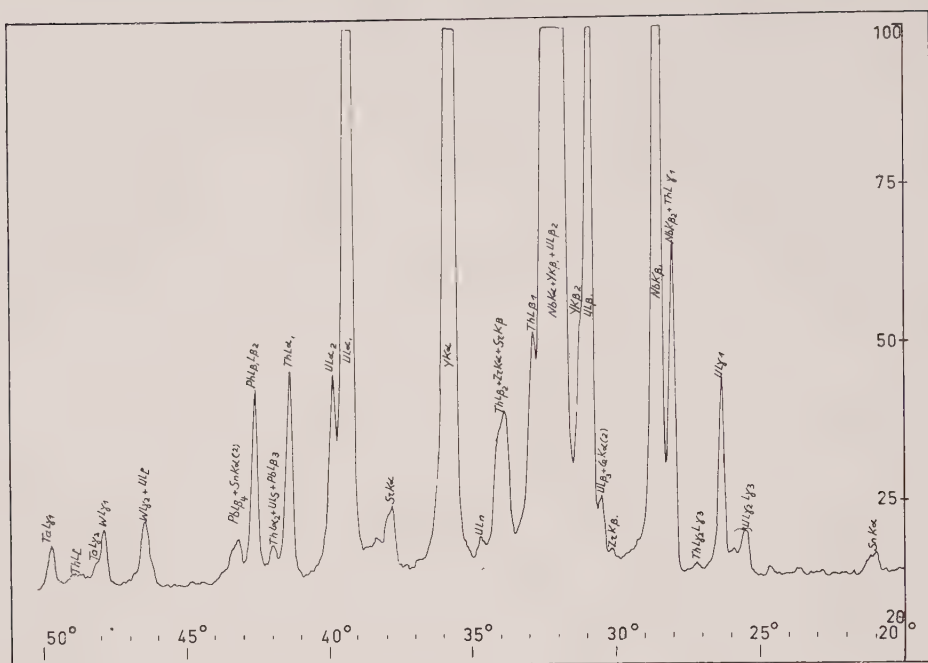
C = Cubique O = Orthorhombique T = Tétra-gonal

M = Monoclinique H = Hexagonal (rhomboédrique).

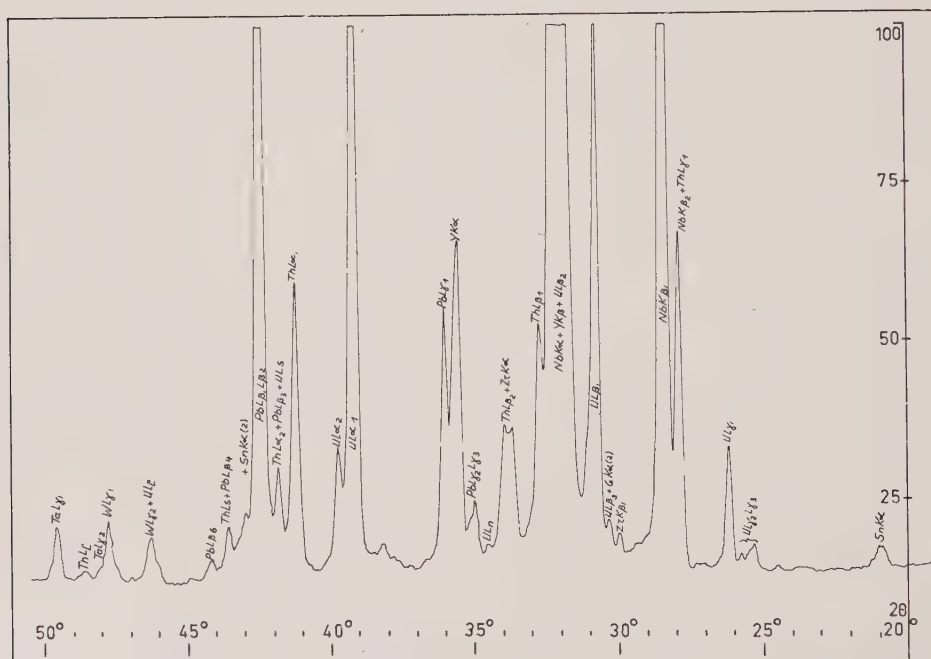
(2) TY et TCe : terres yttriques et terres cériques.

(3) (U) : les éléments entre parenthèses peuvent se présenter dans certains échantillons aux teneurs indiquées.



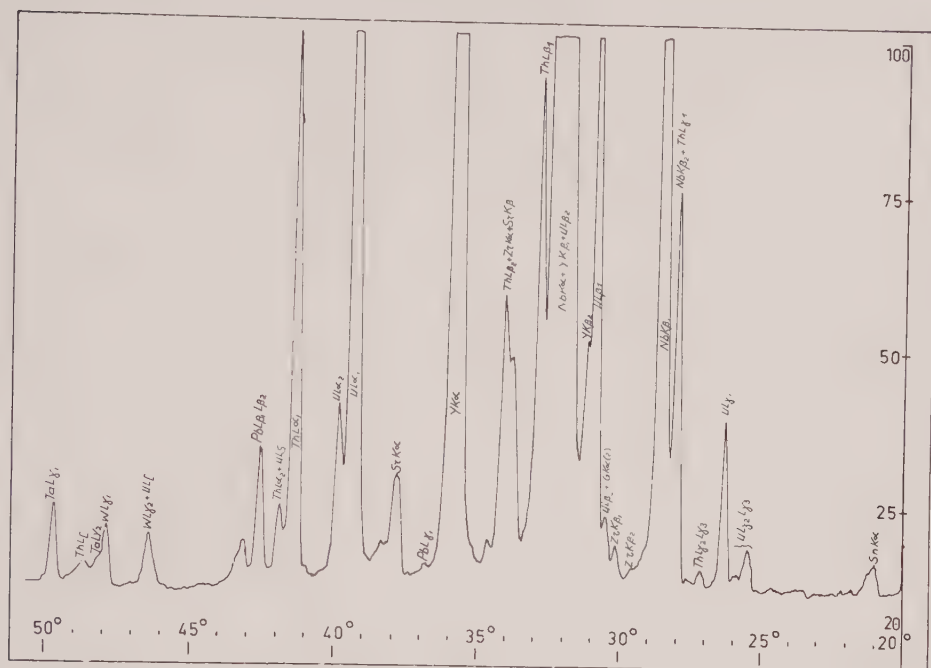


a

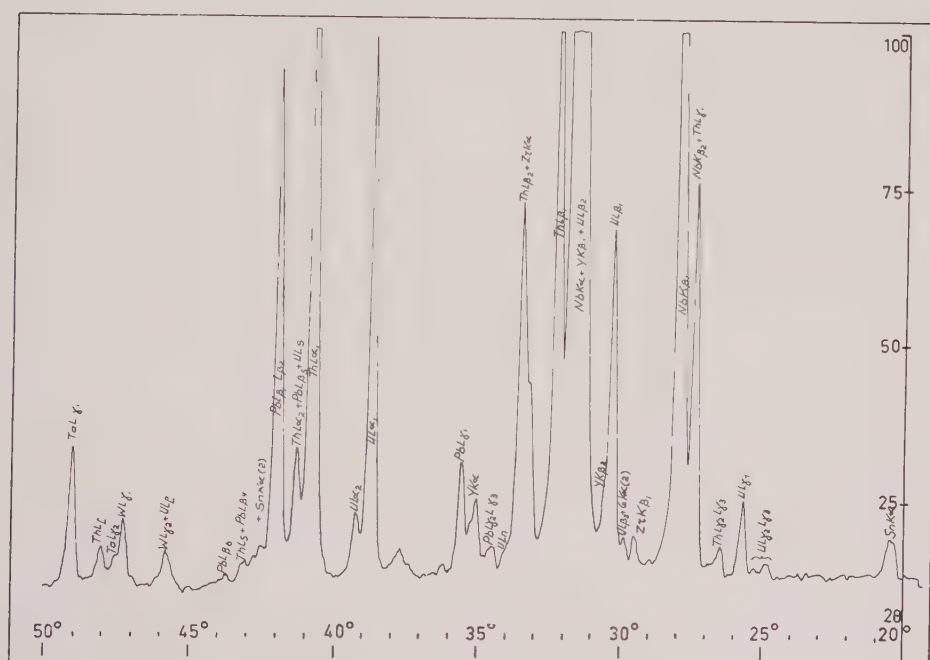


b

FIG. 1. — a) Spectre de fluorescence X de la zone interne d'une samarskite (de Fazenda do Salto, Município de Ferros, Brésil) pris entre 20 et 50° (2 θ) au moyen d'un cristal de topaze. b) Spectre de fluorescence X de la zone externe de la même samarskite brésilienne pris entre 20 et 50° (2 θ) au moyen d'un cristal de topaze. On y remarque un lessivage prononcé de l'Y et aussi de l'U et un enrichissement en Pb.

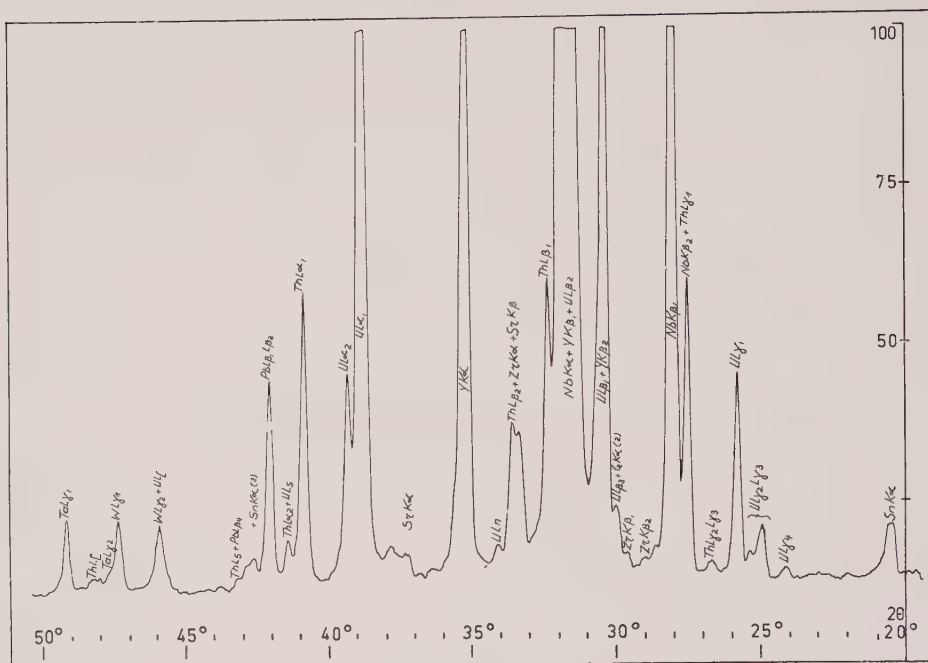


a

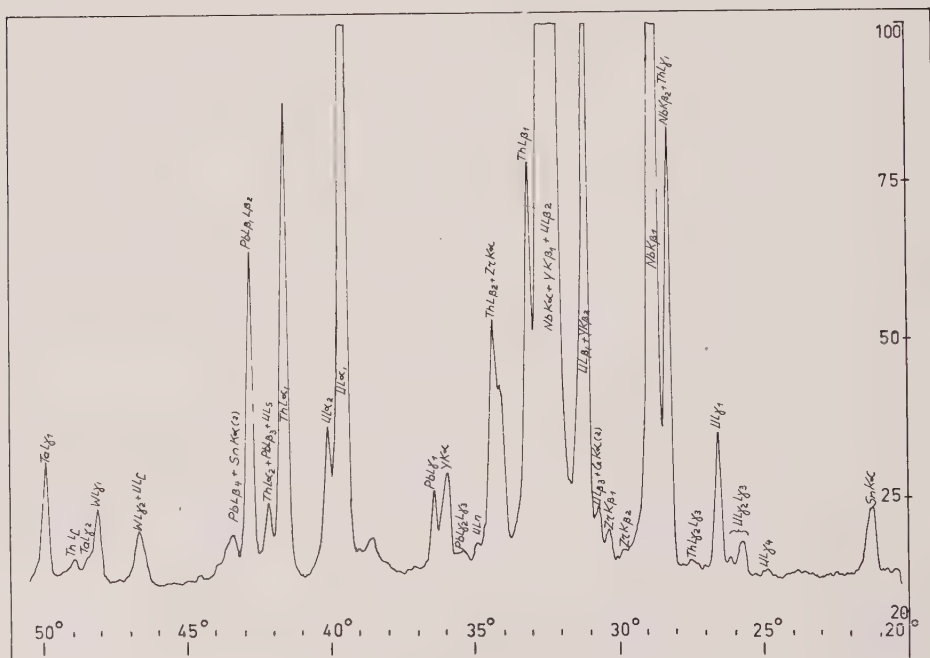


b

FIG. 2. — a) Spectre de fluorescence X de la zone interne d'une ampangabéite d'Ampangabé (Madagascar) pris entre 20 et 50° (2 θ) au moyen d'un cristal de topaze. b) Spectre de fluorescence X de la zone externe altérée de la même ampangabéite où s'observe un lessivage prononcé de l'Y et de l'U et un enrichissement en Pb.



a



b

FIG. 3. — a) Spectre de fluorescence X d'une samarskite riche en calcium (de Kenya Elota, Ituri, Congo belge) pris entre 20 et 50° (2 θ) au moyen d'un cristal de topaze. b) Spectre de fluorescence X de la zone externe altérée de la même samarskite riche en calcium. On y observe ici principalement un lessivage prononcé de l'Y.

position chimique moyenne similaire qui est la suivante :

éléments majeurs (plus de 10 %) : Nb, Ta (Pb);  
éléments à teneurs comprises entre 5 et 10 % :  
(Ta), Fe, Pb (Th), U;  
éléments à teneurs comprises entre 1 et 5 % : Th,  
TCe, TY, Ti, (U) (Ca);  
éléments à teneurs inférieures à 1 % : Sn, Zr, Mn,  
Ti, Ca, Sr (TY).

Les spectres de fluorescence X pour les parties internes d'ampangabéites et de samarskites sont identiques, compte tenu des remplacements ioniques. Les figures 1 à 3 montrent clairement pour les parties altérées d'ampangabéites et de samarskites un lessivage très prononcé de l'Y, un lessivage moins prononcé de l'U et souvent un enrichissement appréciable en Pb par rapport aux parties saines. Les

spectres de fluorescence X montrent aussi que, lors des processus d'altération, il y a un lessivage du Ca et des autres terres yttriques (Er, Yb). Pour ces dernières, la lixiviation est cependant moins accentuée que dans le cas de l'Y. Les autres éléments présents (Nb, Ta, Th, etc.) ne semblent pas être affectés par cette lixiviation. Le lessivage des éléments précités se produit également lors du processus d'altération des euxénites, des priorites, des bétafites et autres minéraux à Nb et Ta métamictes.

#### IV. EXAMEN DES SPECTRES DE DIFFRACTION DES AMPANGABÉITES ET DES SAMARSKITES.

Les spectres de diffraction de ces deux minéraux métamictes ont été pris au moyen d'un spectromètre Norelco-Philips équipé d'un tube

TABLEAU I.

SAMARSKITE ITAMBE, BAHIA, BRÉSIL,		SAMARSKITE CHAFFEE CY, COLORADO, U. S. A.		SAMARSKITE IVELAND, NORVÈGE		SAMARSKITE MIRADOURO, BRÉSIL	
$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>
4.03	15			4.00	16	4.00	10
3.56	11	3.56	8	3.56	17		
3.41	6			3.42	20		
3.20	7	3.17	8	3.22	17	3.22	30
3.11 diff.	40	3.11	27	3.10	52		
3.02	34	3.03	20	3.02	10	3.02	15
2.976	100	2.975	100	2.975	100	2.976	100
2.89	49	2.90	31	2.90	56	2.90	60
2.74	26	2.74	13	2.74	10	2.75	15
2.57	33	2.57	27	2.58	20	2.58	12
2.49	11	2.50	7	2.51	22	2.50	25
2.43	13					2.43	15
2.17	15	2.16	7	2.17	7		
2.04	11			2.05	10	2.04	10
1.897 diff.	32	1.90 diff.	18	1.90 diff.	37	1.91	19
1.857 diff.	30	1.86 diff.	19	1.86 diff.	30	1.86	25
1.823	35	1.823	60	1.823	70	1.825	50
				1.735	10		
				1.708	35		
1.680	15	1.682	11	1.685	40	1.687	40
1.620 diff.	16	1.630	7	1.634	10	1.630	10
1.571	10	1.569	17	1.567	10	1.564	20
1.558	36	1.555	65	1.555	55	1.555	55
1.504	24	1.509	8	1.510	25		
1.433 diff.	10	1.43 diff.	8	1.433	42	1.431	22
1.490	10	1.490	20	1.490	10	1.490	20
1.350	8			1.350	12	1.360	10
1.320	7						
		1.290 diff.	11				
1.220	7	1.223	8	1.213	10	1.221	15
1.187	10	1.185	28	1.187 diff.	27	1.188	20
1.159	8	1.155 diff.	18	1.155 diff.	20		
1.057	8			1.057 diff.	15		



TABLEAU I (suite).

SAMARSKITE AHI TROMBY, MADAGASCAR		SAMARSKITE FAZENDA DO SALTO MUN. DE FERROS, BRÉSIL		SAMARSKITE MOUNEYRE MADAGASCAR		SAMARSKITE MITCHELL CY, N. CAROLINE, U. S. A.		SAMARSKITE SANTA CLARA DE POCANTINS, BRÉSIL	
$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>
4.01	20	3.99	5	4.02	26	3.98	31	4.00	18
3.56	20	3.55	4	3.58	18	3.56	19		
3.22	18	3.21	12	3.22	68	3.22	52	3.2	30
3.11	49	3.09	20	3.14 diff.	39	3.11	30	3.10	32
		3.13	20			3.01	27	3.035	13
2.965	72	2.95	100	2.976 diff.	92	2.976	100	2.976	100
2.90	100	2.89	25	2.91	100	2.90	95	2.905	78
2.79	16								
2.74	24	2.74	10	2.76	15			2.74	21
2.57	10	2.56	22	2.575	22	2.57	23	2.575	24
2.49	27	2.51	11	2.51	58	2.50	32	2.50	28
2.44	16			2.45	24	2.44	16		
2.32	10			2.34	14	2.32	8		
2.20	9								
2.16	17			2.17	14	2.16	15	2.17	15
2.05	10			2.06	22				
				2.01	23				
1.90 diff.	33	1.90 diff.	12	1.913 diff.	29	1.900 diff.	16	1.905 diff.	27
1.86 diff.	25	1.86	13	1.866	39	1.856	20	1.857	25
1.823	28	1.820	42	1.826	49	1.825	40	1.822	30
1.735	18	1.731	3	1.738	17	1.735	10		
1.702	29			1.710	32	1.701	32	1.708	15
1.682	34			1.690	50	1.681	26	1.672	30
				1.611	11				
1.570	15	1.565	10	1.575	34	1.570	10	1.565	20
1.555	27	1.552	33	1.557	58	1.555	35	1.554	42
1.506 diff.	20	1.500	6	1.515	27			1.513	18
		1.487	13	1.495	32			1.486	10
1.434	28	1.425	5	1.431	21	1.426	16	1.435	15
		1.287	8	1.295	19	1.292	13		
								1.221	20
				1.157	25				
				1.116	20				
				1.057	21				

à anticathode de Cu (CuK $\alpha$ ) et d'un compteur de Geiger comme détecteur. Les minéraux ont été au préalable chauffés à l'air jusqu'à 950° C.

L'ensemble des données spectrales ont été réunies sous la forme de tableaux. Le tableau I donne le spectre de diffraction des samarskites

peu ou pas altérées, le tableau II, les spectres particuliers de la samarskite de Moss, Norvège, et de la samarskite riche en Ca d'Elota, Congo belge. Dans le tableau III nous avons indiqué les spectres de diffraction des ampingabéites peu altérées (zone interne noire ou brun-noir). Les spectres de diffraction des ampingabéites

TABLEAU II.

SAMARSKITE (ANNERÖDITE) MOSS, NORVÈGE		CA-SAMARSKITE D'ELOTA, ITURI, CONGO BELGE (éch. I)		CA-SAMARSKITE D'ELOTA, ITURI, CONGO BELGE (éch. II)		PYROCHLORE LARVIK, NORVÈGE			BÉTAHITE BÉTAFO, MADAGASCAR		
<i>d</i> (Å)	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> (Å)	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> (Å)	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> (Å)	<i>hkl</i>	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> (Å)	<i>hkl</i>	I/I <sub>0</sub>
4.00	13	4.01	4								
		3.72	6								
		3.57	5								
		3.43	3								
3.20	36										
3.10	18								3.10	(311)	f
3.02	14	3.05	13	3.02	12						
2.975	100	2.97	100	2.97	100	2.99	(222)	91	2.98	(222)	91
2.89	18										
2.74	5	2.74	2								
2.58	27	2.58	32	2.57	32	2.58	(440)	f	2.57	400	32
2.49	26										
1.89 diff.	13	1.88	7	1.88	10						
1.86 diff.	8										
1.826	47	1.82	54	1.82	58	1.83	(440)	100	1.822	(440)	100
1.70	8										
1.60	7										
1.560	56	1.555	53	1.552	54	1.560	(622)	88	1.573	(533)	f
									1.555	(622)	91
1.490	10	1.490	10	1.491	12	1.493	(444)	f	1.489	(444)	m
1.292	10	1.290	10	1.292	8	1.294	(800)	f	1.287	(800)	f
1.187	11	1.186	16	1.183	20	1.188	(662)	23	1.181	(662)	32
1.147	10	1.155	15	1.153	18	1.158	(840)	22	1.151	(840)	m
1.058	9	1.050	13	1.053	11	1.057	(844)	m	1.050	(844)	m
		0.995	11	0.995	14	0.995	(666)	19	0.990	(666)	m
									0.869	(866)	1062 30

altérées se trouvent dans le tableau IV et des samarskites altérées dans le tableau V.

Ces tableaux montrent une bonne concordance entre les spectres de diffraction des samarskites et ampingabéites peu altérées, d'une part (voir tableaux I, II, III), et ceux des ampingabéites et samarskites altérées, d'autre part (tableaux IV et V). On y note aussi des différences notables dans les intensités de certaines raies entre les ampingabéites et les samarskites peu altérées et leur zone externe altérée.

Une autre remarque s'impose : les raies prin-

cipales, des échantillons non altérés notamment, présentent de grandes analogies avec les raies de diffraction obtenues sur les minéraux de la série pyrochlore-microlite-bétafite, ce dernier minéral étant considéré par nous comme le terme titanifère de cette série. Sur le tableau II nous avons reporté aux fins de comparaison les raies de diffraction et les indices correspondants pour un pyrochlore et une bétafite. Il en résulte que la détermination des minéraux du type samarskite, surtout quand ils ne présentent aucune forme cristalline, ne doit pas être basée seulement sur les raies principales

TABLEAU III.

« AMPANGA-BÉITE » JEFFERSON C <sup>o</sup> COLORADO, U. S. A.		« AMPANGA-BÉITE » AMBATO FOTSIKELY MADAGASCAR ZONE INTERNE		« AMPANGA-BÉITE I » AMPANGABÉ MADAGASCAR ZONE INTERNE		« AMPANGA-BÉITE II » AMPANGABÉ MADAGASCAR ZONE INTERNE		« AMPANGA-BÉITE III » AMPANGABÉ MADAGASCAR ZONE INTERNE	
<i>d</i> (Å)	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> (Å)	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> (Å)	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> (Å)	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> (Å)	I/I <sub>0</sub>
4.02 diff.	49	4.03	20	4.00	39	4.00	7		
3.57	37	3.56	20	3.56	2	3.56	3	3.56	7
3.20 diff.	87	3.21	37	3.21	60	3.21	14	3.19	29
3.11	32	3.10	35	3.11	32	3.09	9	3.12	27
3.045	80			3.04	20	3.02	15	3.02	26
2.976 diff.	100	2.966	100	2.976	60	2.96	100	2.96	100
2.90 diff.	67	2.90	85	2.90	100	2.90	27	2.89	57
2.74	18	2.75	10	2.74	20	2.75	2	2.74	13
2.58	40	2.57	26	2.57	10	2.57	40	2.56	28
2.51	74	2.51	31	2.50	54	2.51	15	2.50	27
				2.44	20				
				2.17	23				
2.04	15			2.05	15	2.05	3		
1.91	15	1.905	26	1.905 diff.	24	1.901 diff.	5	1.897	22
1.857	27	1.857	48	1.857	32			1.855	20
1.829 diff.	61	1.820	63	1.823	25	1.823	56	1.821	42
		1.732	22			1.740	9	1.726	10
1.697 diff.	48	1.702	42	1.703	24	1.695	11	1.700	18
1.680 diff.	45	1.680	37	1.683	33			1.677	17
		1.630	10					1.625	13
		1.571	37	1.570	12	1.571	9	1.570	13
1.560 diff.	62	1.552	63	1.551	16	1.555	51	1.552	38
		1.510	26	1.513	19			1.505	15
1.495	30			1.431	21	1.495	12	1.485	22
1.433	22	1.429	31					1.423	12
				1.372	20				
						1.291	4		
						1.186	19	1.181	15
						1.155	17	1.150	12

mais qu'il est nécessaire de considérer l'ensemble des raies du spectre.

La samarskite riche en calcium d'Elota, Congo belge, qui se présente en cristaux aplatis, associée à de la columbite donne un spectre de diffraction qui se rapproche fortement de la série pyrochlore-microlite-bétafite. On y observe quelques raies faibles supplémentaires appartenant à la samarskite. Le spectre obtenu

sur le minéral congolais peut s'expliquer par le fait qu'il se forme après recristallisation des niobotantalates cubiques d'U et de Ca prédominants (Gasperin, 1956). En conséquence, la question de la validité de la calciosamarskite se pose également. Malheureusement, il ne nous a pas été possible d'obtenir d'autres échantillons de ce minéral très rare aux fins d'examen par les techniques exposées ici.

TABLEAU IV.

« AMPANGA-BÉITE IV » AMPANGABÉ, MADAGASCAR ALTÉRÉE		« AMPANGA-BÉITE » AMBATO FOTSIKELY MADAGASCAR ZONE EXTERNE		« AMPANGA-BÉITE II » AMPANGABÉ MADAGASCAR ZONE EXTERNE		« AMPANGA-BÉITE III » AMPANGABÉ MADAGASCAR ZONE EXTERNE		« AMPANGA-BÉITE I » AMPANGABÉ MADAGASCAR TRÈS ALTÉRÉE	
$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>
4.04	34	4.04 diff.	28	4.00	40	4.05	18	4.05 diff.	30
3.70	10	3.70	13					3.70	14
3.56	8	3.56	23	3.56	32			3.56	17
		3.42	25			3.41	5	3.43	10
		3.27	10			2.26	17		
3.16	100	3.17	100	3.17	100	3.14	100	3.17 diff.	100
3.01	9	3.04	13	3.04	22				
2.985	18	2.98	22	2.99	94	2.99	23	3.00	9
2.90	24	2.90	30	2.91	93	2.90	14	2.90 diff.	40
				2.79	22				
2.76	18	2.76	30			2.76	40	2.77 diff.	22
2.58	3	2.58	15	2.58	40	2.57	8		
2.49	46	2.50	50	2.50	67	2.50 diff.	51	2.50	60
								2.43	12
		2.18	9	2.16	18			2.17	12
2.04	20	2.04	17			2.06	10	2.05	20
1.95	7							1.96	11
1.895	5	1.897 diff.	15	1.86	16	1.854	14		
1.860	5								
1.826	30	1.822	27	1.829	93	1.824 diff.	43	1.83 diff.	36
1.736	8			1.731	19	1.732	3		
1.707	16	1.700 diff.	20	1.694 diff.	39	1.702 diff.	26	1.708	12
1.670 diff.	31	1.668 diff.	30	1.670 diff.	42	1.668 diff.	27	1.674	44
						1.633 diff.	21		
1.58 diff.	10			1.59	33	1.59 diff.	23	1.59 diff.	20
				1.561 diff.	57				
1.502	4			1.511	29				
1.480 diff.	11			1.480	18	1.478 diff.	21	1.478 diff.	20
1.424 diff.	14	1.433 diff.	14	1.432	15				
1.363 diff.	9			1.350	30	1.351 diff.	21	1.362	22
				1.243	15				
1.151 diff.	14					1.195 diff.	12	1.198	20
						1.151 diff.	13	1.151	22

#### V. EXAMEN DES AMPANGABÉITES ET DES SAMARSKITES AU MOYEN DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE.

Nous avons utilisé l'installation du laboratoire de minéralogie du Commissariat à l'Énergie

Atomique. La description de cette installation a fait l'objet d'un rapport C. E. A. par MM. G. Branche et F. Chantret (1959). Nous avons employé des quantités de l'ordre de 600 mg pour les échantillons altérés et de 1 200 mg pour les échantillons peu ou pas altérés.



TABLEAU V.

SAMARSKITE FAZ. DO SALTO MUN. FERROS, BRÉSIL, ZONE EXTERNE		CA-SAMARKSITE I ELOTA, ITURI, CONGO BELGE, ZONE ALTÉRÉE		CA-SAMARSKITE II ELOTA, ITURI CONGO BELGE, ZONE ALTÉRÉE		CA-SAMARSKITE TRÈS ALTÉRÉE ; COULEUR JAUNE MIEL, ALLUVIONS D'ELOTA	
$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub>
4.04	56	4.03	35	4.04	35	4.03	45
3.56	16			3.56	5	3.70 diff.	7
		3.41	30			3.56	8
		3.30	48				
3.16 diff.	100	3.16	100	3.16	100	3.16	100
3.04	34	3.03	15				
2.98	60	2.99	25				
2.90	53	2.89	28	2.89	23	2.88	20
2.75	6	2.76	27	2.76	14	2.76	12
2.58	18						
2.50	59	2.49	56	2.49	60	2.49	70
		2.03 diff.	26			2.03 diff.	15
						1.96	13
1.894 diff.	14						
1.830 diff.	42	1.831	40	1.831	39	1.832	36
1.701 diff.	25	1.70 diff.	11	1.70 diff.	14	1.702	35
1.670 diff.	25	1.67 diff.	40	1.68 diff.	38		
1.574 diff.	18	1.59 diff.	20	1.585	11	1.592 diff.	18
1.557	10						
		1.506	16				
		1.474	23	1.471	16	1.480 diff.	15
1.361	10					1.360 diff.	15
						1.195 diff.	10

Les échantillons ont été finement broyés et tamisés à 250 mesh puis ont été tassés dans des creusets de silice à l'aide d'une presse à main. Le programme de chauffe était de 600° C par heure pratiquement linéaire entre 150° et 1050° C. Plusieurs cycles de refroidissement sur des échantillons sains ou peu altérés n'ont fait apparaître aucun pic endo- ou exothermique, ce qui prouve bien l'irréversibilité des phénomènes enregistrés en montée de température.

Les enregistrements d'analyse thermique différentielle montrent deux pics importants et significatifs :

a) Un effet endothermique débutant assez tôt pour atteindre un maximum entre 150° C

et 200° C à large base correspondante au départ de l'eau adsorbée du fait de l'altération des minéraux. Cet effet est d'autant plus prononcé que l'altération est importante (voir fig. 4 et 5).

b) Un pic exothermique généralement à forte amplitude dû au phénomène de recristallisation et se situant à :

— 710°-715° C pour les samarskites peu ou pas altérées (fig. 4),

— 675°-685° C pour les samarskites et ampingabéites altérées (voir fig. 5).

Certaines ampingabéites (fig. 5) montrent la présence de deux pics exothermiques 715 et 685° C. Celui situé à 715° C correspond à des îlots peu altérés dans des parties altérées. Nous

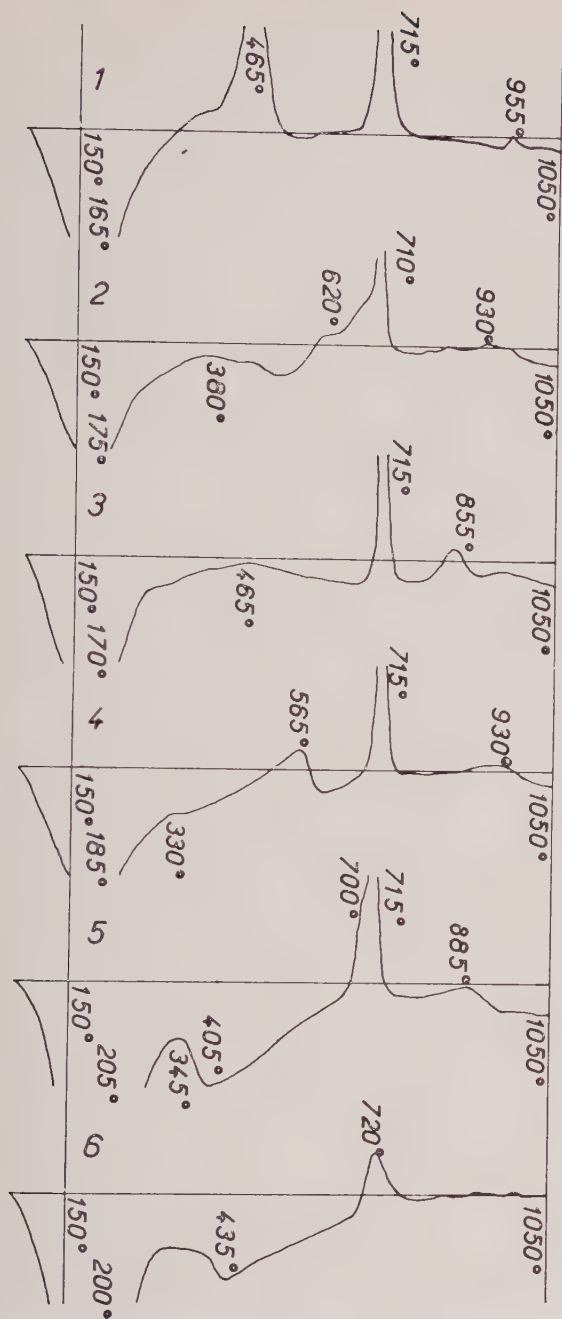


FIG. 4. — Courbes d'analyse thermique différentielle de samarskites et d'ampangabéites peu altérées.

1. Samarskite, Mitchell Cy, Caroline du Nord, U. S. A.
2. Samarskite, Ahi Tromby, Madagascar.
3. Samarskite, Fazenda de Santa Clara de Pocantins, Brésil.
4. Samarskite, Itambe, Bahia, Brésil.
5. Samarskite, zone interne, Fazenda do Salto, Municipio de Ferros, Brésil.
6. Ampangabéite, Jefferson Cy, Colorado, U. S. A.

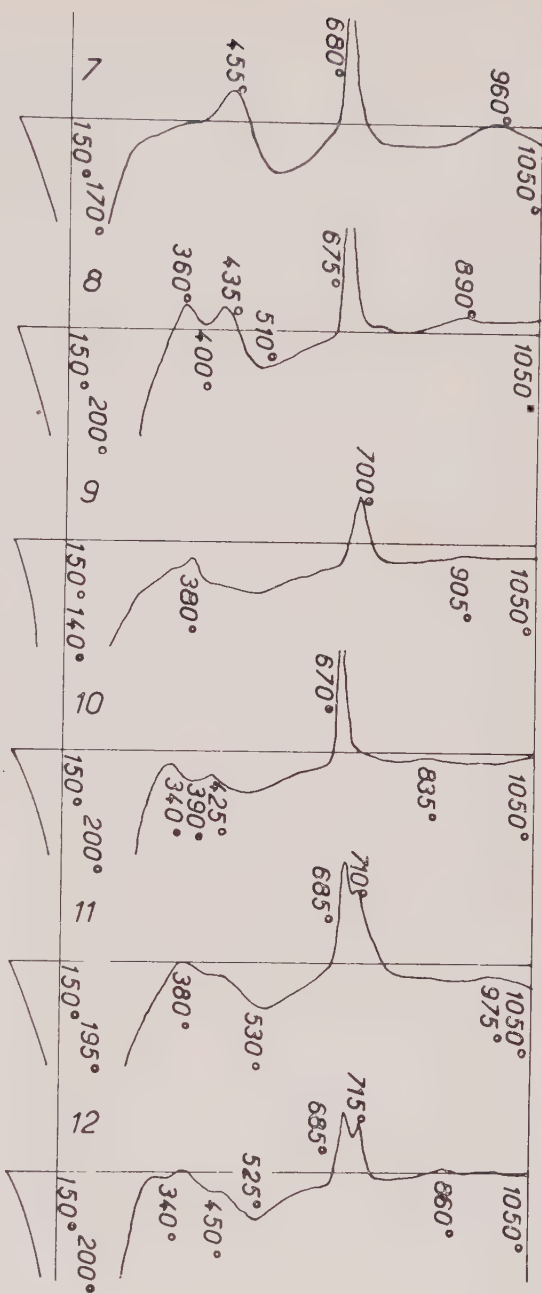


FIG. 5. — Courbes d'analyse thermique différentielle de samarskites et d'ampangabéites altérées.

7. Ampangabéite, Ampangabé, Madagascar.
8. Ampangabéite, zone externe, éch. CEA, Madagascar.
9. Samarskite, zone externe, Elota, Ituri, Congo belge.
10. Samarskite, zone externe, Fazenda do Salto, Municipio de Ferros, Brésil.
11. Ampangabéite assez altérée, Ampangabé, Madagascar.
12. Ampangabéite, zone externe, Ambato fotsikely, Madagascar.

Pour les échantillons 9 et 12, il y a eu dilution dans l'alumine.

remarquerons aussi que l'amplitude des pics est nettement plus importante dans le cas des échantillons non altérés (voir également J. Orcel et D. Fauquier, 1957). La samarskite riche en Ca d'Elota, Congo belge (voir fig. 5, n° 9), donne pour les parties altérées un pic exothermique à 700° C. Si l'on admet que c'est la variation de composition chimique qui modifie la température de recristallisation, il n'est pas étonnant que la samarskite altérée d'Elota pauvre en Y et assez riche en Ca présente ainsi son pic exothermique à une température différente. L'ampangabéite de Jefferson Cy, Colorado (fig. 4, n° 6), donne un pic exothermique à 720° C très voisin de celui des samarskites. Ce minéral, malgré son état d'hydratation, possède encore une densité assez élevée de 4,14 et des teneurs appréciables en terres yttriques (5 à 9 % de terres yttriques où l'Er et l'Yb sont bien représentés à côté de l'Y), ce qui peut expliquer son comportement particulier à l'analyse thermique différentielle.

Le tableau suivant donne les pertes de poids, en pourcentage, comparés à la densité des samarskites et des ampingabéites.

SAMARSKITES	Perte de poids en %	Densité
Mitchell Cy, Caroline du Nord, U. S. A. ....	2,7	5,22
Ahi Tromby, Madagascar. ....	2,7	
Fazenda Santa Clara de Pocantins, Brésil. ....	2,3	5,22
Itambe, Bahia, Brésil. ....	3,8	
Fazenda do Salto, Municipio de Feros, Brésil. ....	8,00	4,25
SAMARSKITES ET AMPANGABÉITES ALTÉRÉES	Perte de poids en %	Densité
Échantillon C. E. A., Madagascar .....	8,9	3,43
Fazenda do Salto, Municipio de Feros, Brésil. ....	13,2	3,74
Ampangabé, Madagascar. ....	15	3,37
Ambato fotsikely, Madagascar. ....	8,9	

D'une façon générale, la perte de poids augmente quand la densité décroît. Ceci est dû essentiellement à la présence d'eau en quantité d'autant plus importante que les échantillons sont altérés.

Une autre remarque intéressante s'impose. Les résultats obtenus par J. Orcel et D. Fauquier, 1957, ainsi que les quelques expériences que nous avons faites au laboratoire d'analyse thermique différentielle montrent que les béta-

fites plus ou moins altérées ont un pic exothermique situé entre 680° et 700° C. Le peu d'échantillons de pyrochlores et de microlites radioactifs à notre disposition, lors des expériences d'analyse thermique différentielle, ne nous a permis d'examiner qu'un échantillon de microlite partiellement métamictes en provenance de Ruanda. Ce minéral a donné un pic exothermique de forte amplitude à 450° C et un autre de moindre intensité à 730° C. On observe donc une bonne concordance entre les températures de recristallisation des bétafites altérées, d'une part, et les samarskites et ampingabéites altérées, d'autre part, compte tenu de la différence de composition chimique. Une analyse thermique différentielle des pyrochlores et microlites métamictes serait souhaitable pour vérifier si le pic exothermique situé vers 700° C s'observe encore dans cette série. En effet, suite aux résultats de la diffraction et de l'analyse thermique différentielle, le pic pourrait bien correspondre en ordre principal à la recristallisation des niobates et tantalates d'U et de Ca qui ont une structure cubique du type pyrochlore.

## VI. CONCLUSIONS.

Les examens des spectres de diffraction et de fluorescence X ainsi que les courbes d'analyse thermique différentielle montrent que les ampingabéites sont hétérogènes. Elles sont formées en général, d'une partie saine de couleur noire ou brun-noir, qui possède tous les caractères de la samarskite. L'étude comparative des parties altérées d'ampangabéites et de samarskites par les techniques précitées nous a montré également l'analogie de ces deux minéraux radioactifs.

D'autre part, si l'on considère la formule globale généralement admise pour la samarskite  $AB_2O_6$  (où A = terres yttriques et cériques, U, Ca, Fe, Th, Pb, et B = Nb, Ta, Ti, Sn), on remarque que l'altération affecte surtout certains éléments A, principalement les terres yttriques, l'uranium et le Ca. Cette lixiviation conduit pour les parties altérées de samarskites et ampingabéites à une nouvelle formule globale, schéma représentatif d'une composition moyenne, que nous proposons sous une forme :  $AB_2 + x [O, (OH)_2]_{6+2,5x} \cdot nH_2O$ .

Cette formule tient compte du lessivage d'un certain nombre d'éléments ainsi que de l'hydratation. Nous noterons aussi à ce propos que la

formule des ampingabéites n'a jamais pu être définie. D'après Dana, la formule générale de ce minéral varie de  $A_2B_7O_{16}$  à  $AB_8O_{14}$  en fonction du degré d'altération du minéral. Nous considérons également que tout le Fe dans une samarskite ou une ampingabéite fait partie des éléments A, même quand il y a oxydation de  $Fe^{II}$  en  $Fe^{III}$  parce que cette oxydation est consécutive de l'irradiation.

Cette étude démontre donc que la substance minérale définie par A. Lacroix sous le nom d'ampingabéite doit être classée avec les samarskites. Nous signalerons enfin que la samarskite riche en calcium d'Elota est un minéral nouveau pour le Congo, les déterminations

qualitatives effectuées en 1935 par Van Aubel n'étant guère valables.

#### VII. REMERCIEMENTS.

Nous tenons à exprimer notre gratitude envers M. F. Chantret, ingénieur au Service de Minéralogie du C. E. A., pour son aide lors de nos travaux d'analyses thermiques différentielles. Le professeur Dj. Guimaraes de Belo Horizonte, Brésil, et M. H. Besairie, directeur du Service Géologique de Madagascar, ont aimablement mis à notre disposition des échantillons minéraux et nous les en remercions bien vivement.

Mars 1960.

#### BIBLIOGRAPHIE

- BRANCHE, G. et CHANTRET, F. (1959). — *Réalisation d'une installation d'analyse thermique différentielle*. Rapp. CEA 1253.
- GASPERIN, M. (1956). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 243, 1534.
- LACROIX, A. (1912, a). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 35, 194.
- LACROIX, A. (1912, b). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 154, 1040.
- LACROIX, A. (1922). — *Minéralogie de Madagascar*, I, 376.
- ORCEL, J. et FAUQUIER, D. (1957). — *Coll. Chimie des Hautes Températures*, p. 57 à 80.
- SABOT (1914). — *Diss. Inaug.*, Genève, 50.
- SPAEPEN, J. (1957). — *Applications of the float method for precision measurements of density of water between 3,7° and 4,2° C and for the measurements of very small samples of solids*, CEN R. 1370.
- VAN AUBEL (1935). — *Ann. Soc. géol. Belge*, 58, fasc. I, C, 38.
- VAN WAMBEKE, L. (1958). — *Actes Conf. utilisation pacifique de l'Energie Atomique*, Genève, P/106.



## Revue des espèces minérales nouvelles

PAR C. GUILLEMIN, F. PERMINGEAT ET R. PIERROT,

B. R. G. M., Paris.

### ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

*Chim.* — Propriétés chimiques.

*Crist.* — Propriétés cristallographiques.

*Disc.* — Discussion.

*Ety.* — Étymologie.

*Gis.* — Gisements.

*Obs.* — Observations.

*Opt.* — Propriétés optiques.

*Phys.* — Propriétés physiques.

### Nouveaux minéraux décrits en Chine

d'après M. FLEISCHER, *Amer. Miner.*, 1960, 45, 754.

PENG-CH'I-JIU. — The discovery of several new minerals of rare elements. *Ti-Chik-K'O Houeh*, 10, 1959 (en chinois).

#### PAO-T'OU-K'UANG

quadratique  $a = 19,2 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,98 \text{ \AA}$ ,  
Ba (Ti, Nb, Fe)<sub>2</sub> SiO<sub>7</sub>,  $d = 4,42$  ; dureté = 6.

U<sup>+</sup> avec  $n_o$  incolore = 1,94,  $n_e$  brun sombre = 2,16.

#### FENG-HUANG-SHIH

(Th, Fe, Ca, Ce) [(Si, P, C)O<sub>4</sub>]<sub>3</sub> (O, OH).

*Disc.* — Variété de britholite contenant du thorium, un nouveau nom n'est pas nécessaire.

#### SHEN-T'U-SHIH

(Th, Fe, Ca, Ce) [(Si, P, As)O<sub>4</sub> (CO<sub>3</sub>) (OH)].

*Disc.* — Variété de thorite ou thorogummite, un nouveau nom n'est pas nécessaire.

#### JININGITE

CHENG-CHI-KUO. — Jiningite, a new variety of thorite. *Kexue Tongbao (scientia)*, 1959, 6, 206.

Riche en Si, P, Th, Ca, Fe, Al avec présence de V, U, Zr, Pb, etc... et autres éléments en traces.

*Disc.* — Variété de thorite, un nouveau nom n'est pas nécessaire.

### PAPAGOITE

C. O. HUTTON-A. C. VLISIDIS. — Papagoite, a new copper bearing mineral from Ajo Arizona. *Amer. Miner.*, 1960, 45, 599.



*Crist.* — Monoclinique :

$$\begin{aligned} a &= 12,91 \\ b &= 11,48 \\ c &= 4,69 (\pm 0,01 \text{ \AA}) \\ \beta &= 100^\circ 38' \pm 6' \end{aligned}$$

Groupe spatial *Cm*, *C 2/m* ou *C<sub>2</sub>*.

Le spectre de poudre est très riche en raies, les premières sont les suivantes (en  $\text{\AA}$ ) :

6,33	7	3,85	7	3,17	1
4,61	7	3,67	1	2,95	2
4,29	9	3,44	8	2,874	10
4,12	1	3,34	1	2,833	1
3,95	1	3,30	6	2,795	8
2,616	2	2,368	4	1,912	6
2,565	2	2,999	2	1,864	5
2,477	2	2,292	3	1,846	1
2,437	3	2,204	9	1,798	3
2,409	1	1,935	1	1,710	4

*Phys.* — En petits cristaux bleus tabulaires, associés avec ajoite, quartz et albite.

Dureté = 5-5 1/2,  $d = 3,25$ , clivage distinct (100).  
Les faces dominantes sont (001) (401) (110).

*Opt.* — Biaxe négatif 2 V = 78° fortement pléochroïque-dispersif avec  $r > v$ .

$n_D$	= 1,607 incolore à bleu-vert pâle
$n_m$	= 1,641 bleu
$n_g$	= 1,672 bleu-vert
$n_p \wedge c$	= $44^\circ$ $n_m \wedge c$ = $46^\circ$
$n_p \wedge a$	= $35^\circ$ $n_g$ sur $b$ .

Chim. (A. C. VLISIDIS) :

SiO <sub>2</sub> .....	33,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15,78
MgO .....	0,09
TiO <sub>2</sub> .....	0,26
FeO .....	0,27
MnO .....	0,10
CuO .....	23,53
CaO .....	17,02
H <sub>2</sub> O + .....	9,01
H <sub>2</sub> O — .....	0,04
	<hr/> 99,70

L'analyse conduit à la formule :



ou à la formule simplifiée citée plus haut.

Gis. — Trouvé à Ajo, Pima County, Arizona, associé avec séricite, épidote, calcite, etc.

Étym. — D'après le nom de la tribu indienne de la région d'Ajo.

Disc. — Bien que cette nouvelle espèce semble valable (l'étude est très détaillée) on aimerait trouver dans cet article des références concernant les silicates de cuivre déjà connus (shattuckite, plancheite, etc...) d'autant plus que cette série de minéraux est complexe et semble assez mal définie.

## TALMESSITE

P. BARIAND et P. HERPIN. — Talmessite, un arséniate de calcium et de magnésium isomorphe de la bétarosélite. Cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1960, 83., 118.



## Nouvelles données

### BIRNESSITE

C. FRONDEL, U. B. MARVIN, J. ITO. — New data on birnessite and hollandite. *Amer. Miner.*, 1960, 45, 871.

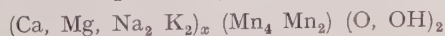
Spectre de poudre (en Å) Birnessite de Cumington :

7,31	. 10
3,60	. 5
2,44	. 7
1,418.	8

L'analyse chimique de ce minéral est la suivante (J. Ito) :

MnO <sub>2</sub> .....	66,66
MnO .....	16,07
MgO .....	0,23
CaO .....	1,05
K <sub>2</sub> O .....	0,09
Na <sub>2</sub> O .....	0,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,83
SiO <sub>2</sub> .....	2,62
H <sub>2</sub> O .....	10,83
Insoluble .....	1,47
	<hr/> 100,87

La formule générale pourrait s'écrire :



### CLINOPTILOLITE

B. MASON, L. B. SAND. — Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between clinoptilolite and heulandite. *Amer. Miner.*, 1960, 45, 341.

Crist. — Les premières raies du spectre de poudre sont (en Å) :

8,96 FF	4,65 f	3,43 m	2,81 m
7,84 m	4,35 f	3,38 ff	2,74 f
6,80 f	3,97 FF	3,18 f	2,68 ff
5,98 ff	3,72 f	3,10 ff	2,54 f
5,13 m	3,55 f	2,98 F	2,44 f

Phys. —  $d = 2,11$ .

Opt. — Brunâtre en lumière transmise,  $n = 1,478$ , biréfringence d'environ 0,001.

Chim. — Analyse par H. BУИК.

	1	2
		(recalculée à 100 après déduction de 4 % K Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )
SiO <sub>2</sub> .....	69,07	69,41
TiO <sub>2</sub> .....	0,04	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	10,88	10,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,08	0,08
FeO .....	0,00	0,00
MnO .....	0,01	0,01
MgO .....	0,18	0,19
CaO .....	0,39	0,41
Na <sub>2</sub> O .....	4,23	4,42
K <sub>2</sub> O .....	2,52	1,92
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,00	0,00
H <sub>2</sub> O + .....	6,56	6,85
H <sub>2</sub> O — .....	5,82	6,08
CO <sub>2</sub> .....	0,00	0,00
	<hr/> 99,78	<hr/> 100,00

Cette étude, comparée avec celle de l'échantillon original décrit par PIRSSON (1890), montre que

la clinoptilolite est une espèce distincte. Elle a même structure que l'heulandite, mais celle-ci est une zéolite calcique, la clinoptilolite étant une zéolite sodicopotassique.

### CLINOPTILOLITE

F. A. MUMPHON. — Clinoptilolite redefined. *Amer. Miner.*, 1960, 45, 351.

De nouvelles études faites sur la clinoptilolite d'Hector (Californie) et sur d'autres échantillons de sédiments tertiaires, permettent de confirmer la validité de l'espèce. Des études aux rayons X à haute température montrent que l'heulandite se transforme en « heulandite  $\beta$  » à 230° et devient amorphe à 350°. La clinoptilolite reste stable jusqu'à 700°.

### CO<sub>3</sub>Ca ET SES HYDRATES

R. BROOKS, L. M. CLARK, E. F. THURSTON. — Calcium carbonate and its hydrates. *Philos. Trans. r. Soc. London*, 1950, 243, 145.

Suivant certaines conditions : concentration du mélange initial, température, substances « additives », les auteurs obtiennent la formation, soit seule, soit en mélange, de calcite, vaterite, CO<sub>3</sub>Ca monohydraté et hexahydraté, gaylussite, etc...

Le carbonate de calcium monohydraté, relativement stable, serait un corps nouveau. Les paramètres, la densité, l'analyse chimique ainsi que le diagramme de poudre sont donnés.

### DELORENZITE et TANTEUXENITE

P. G. EMBREY. — Delorenzite is tanteuxenite. *Miner. Mag., G. B.*, 1959, 32, 308.

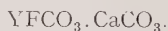
Des spécimens de delorenzite de la localité originale ont été examinées. Les spectres de poudre et les analyses chimiques sont virtuellement identiques à ceux de la tanteuxenite.

L'auteur suggère que le nom de delorenzite soit abandonné malgré la priorité par suite de l'analyse incorrecte.

*Discussion.* — Il serait souhaitable que le même travail soit effectué sur les échantillons originaux décrits par ZAMBONINI (1908).

### DOVERITE

W. L. SMITH, J. STONE, D. R. ROSS, H. LEVINE. — Doverite, a possible new yttrium fluocarbonate from Dover, Morris county, New-Jersey. *Amer. Miner.*, 1960, 45, 92.



Pseudoorthorhombique avec :

$$a = 4,07 \text{ \AA}, b = 7,06 \text{ \AA}, c = 9,12 \text{ \AA}.$$

De nouvelles analyses chimiques de l'agrégat à

doverite sont données. Les études sont faites par analogie avec la synchisite, la formule serait :

$\text{YFCO}_3 \text{CaCO}_3$ , l'yttrium représentant aussi divers éléments du groupe des terres rares.

### HOLLANDITE

C. FRONDEL, U. B. MARVIN, J. ITO. — Voir birnessite.

Spectre de poudre (en Å) hollandite de Langenberg (Saxe).

6,98	5	2,40	9	1,74	1/2
4,93	3	2,24	1/2	1,65	2
3,47	8	2,15	8	1,55	7
3,13	10	1,98	1/2	1,43	2
2,68	1	1,83	6	1,363	2

L'analyse chimique de ce minéral est la suivante (J. Ito) :

MnO <sub>2</sub> .....	70,38
MnO .....	8,98
MgO .....	0,20
CaO .....	0,05
BaO .....	13,32
K <sub>2</sub> O .....	0,98
Na <sub>2</sub> O .....	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	0,39
SiO <sub>2</sub> .....	0,40
H <sub>2</sub> O .....	4,76
Insoluble .....	0,74
	100,34

L'insoluble est représenté par Sr, Li, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, P, V, Zr, Ti.

La formule générale pourrait s'écrire :  
(Ba, K<sub>2</sub>, Mg, Ca, Na<sub>2</sub>, Co, Ni) Mn<sub>2</sub>, Mn<sub>7</sub>, O<sub>16</sub> n H<sub>2</sub>O  
Le rapport Ba/K  $\approx$  8/1.

### LOUGHLINITE

J. J. FAHEY, M. ROSS, J. M. AXELROD. — Loughlinite, a new hydrous sodium, magnesium silicate. *Amer. Miner.*, 1960, 45, 270.

*Crist.* —  $c = 5,3 \pm 0,01 \text{ \AA}$  (allongement de la fibre).

Les premières raies du spectre de poudre sont les suivantes (en Å) :

12,9	100	4,51	7	3,63	7	2,64	6
7,63	5	4,34	18	3,31	5	2,60	5
6,46	1	4,15	1,5	3,21	1	2,55	7
5,04	1,5	4,00	1	3,09	2	2,48	5
4,81	5	3,83	6	2,92	5	2,44	5

*Phys.* — Minéral fibreux, éclat soyeux, de type sépiolite :  $d = 2,165$ .

*Opt.* — Extension parallèle, allongement positif. Biaxe positif 2 V = 60.

$$n_p = 1,500, n_m = 1,505, n_g = 1,525.$$

Chim. — Analyse par J. J. FAHEY.

1	2
	(après déduction dolomie et magnésite)
SiO <sub>2</sub> . . . .	50,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	0,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	1,85
FeO . . . .	1,51
TiO <sub>2</sub> . . . .	0,02
CaO . . . .	0,12 (— 0,12)
MgO . . .	16,18 (— 0,17)
Na <sub>2</sub> O . . .	8,16
K <sub>2</sub> O . . . .	0,00
H <sub>2</sub> O — . . .	13,68
H <sub>2</sub> O + . . .	6,82
CO <sub>2</sub> . . . .	0,30 (— 0,30)
—	0,38 = dolomie
	0,21 = magnésite
<hr/> 100,10	<hr/> 100,10

La formule est Na<sub>2</sub>O 3MgO 6SiO<sub>2</sub> 8H<sub>2</sub>O.

### MINÉRAUX DE MANGANÈSE ÉTUDE AUX RAYONS X

BIBHUTI MUKHERJEE. — An X-ray study of manganese minerals. *Miner. Mag., G. B.*, 1959, 32, 332.

Rhodonite, rhodochrosite, spandite, psilomélane, belgrandite, braunite, sitaparite, vredenbourgite ont été étudiés aux rayons X. Les paramètres des cryptomélanes sont :

$$a = 9,82 \text{ \AA}, b = 2,86 \text{ \AA}.$$

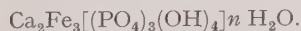
Le groupe spatial de la braunite est I4/mmm (D<sub>4h</sub><sup>17</sup>), celui de la sitaparite 1 m<sup>3</sup>(T<sub>h</sub><sup>5</sup>).

Les spectres de poudre de la braunite et de la sitaparite sont donnés.

### MITRIDATITE

F. V. CHUKHROV, V. A. MOLEVA, L. P. YERMILOVA. — Nouvelles données sur la mitridatite. *Izvestiya Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1958, 8, 12.

La mitridatite est un phosphate de calcium et fer ou un (PO<sub>4</sub>) est remplacé par un (OH), la formule est :



La symétrie est monoclinique ou triclinique. Les agrégats sont crystocristallins terreux, poreux ou massifs. La couleur est vert tabac à vert sombre, soluble dans les acides. Indice de réfraction = 1,77.

La mitridatite est un produit d'altération de l'oxykerchenite ou de l'anapaïte. Elle peut être

*Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1960.

considérée comme un métacolloïde contenant des quantités variables de particules colloïdales.

### STOKESITE

P. GAY, K. O. RICKSON. — X-ray data on stokesite. *Miner. Mag., G. B.*, 1960, 32, 433.



Orthorhombique :

$$a = 14,41 \text{ \AA}, b = 11,61 \text{ \AA}, c = 5,23 \text{ \AA} (\pm 0,03).$$

Groupe spatial Pnna.

Les premières raies du diagramme de poudre sont les suivantes (en Å) :

7,25 F	3,99 FF	2,89 FF	2,47 ff
5,82 m	3,76 f	2,69 m	2,39 m
4,95 ff	3,55 m	2,65 ff	2,36 ff
4,79 f	3,43 m	2,62 f	2,27 m
4,54 m	3,03 m	2,52 ff	2,23 m

### VATERITE

J. D. C. MC CONNEL. — Vaterite from Ballycraigie, larnie, Northern Ireland. *Miner. Mag., G. B.*, 1960, 32, 535.

Crist. — Hexagonal :

$$a = 7,135 \text{ \AA}, c = 8,524 \text{ \AA}, z = 6\text{CaCO}_3.$$

Les raies du spectre de poudre de la vaterite naturelle sont les suivantes (en Å) :

4,25 ff	1,853 f
3,57 F	1,820 m
3,28 F	1,647 f
2,728 F	1,309 fff
2,062 mF	1,286 ff

### VONSENITE

B. F. LEONARD, A. C. VILSIDIS. — Vonsenite from St-Lawrence county, northwest Adirondack, New-York. *Amer. Miner.*, 1960, 45, 439.

Crist. — Les premières raies du spectre de poudre sont (en Å) (FeK $\alpha$  — filtre Mn).

7,52 f	2,58 FF	1,940 mF
6,16 f	2,38 mF	1,767 f
5,17 F	2,18 mF	1,602 fm
3,03 f	2,07 mF	1,539 mF
2,85 fm	2,01 f	1,504 mF

Opt. — En lumière réfléchie, très fortement pléochroïque de gris-brun brillant à gris-bleu lumineux. Pouvoir réflecteur maximum pour le brun : 13-16 %, minimum pour le bleu 10-12 %. Fortement anisotrope de noir à orange, pas de réflexion interne. Dureté = 6.



Chim. :	analyse	recalculé à 100
FeO. ....	53,06	54,04
MnO. ....	0,27	0,28
MgO. ....	0,55	0,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	29,59	30,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	1,45	1,48
TiO <sub>2</sub> . ....	0,13	0,13
SnO <sub>2</sub> . ....	traces	traces
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	13,3	13,37
Insoluble. ....	1,8	—
	99,98	100,00

L'étude a été faite sur la vonsenite de Jayville elle représente le terme extrême de la série ludwigite-vonsenite; les deux espèces sont isostructurales et une série complète existe par substitution mutuelle de Mg et Fe.

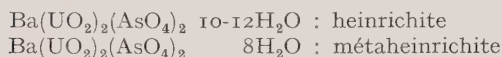
Cette étude montre que les données de la littérature considérant une série ludwigite-pagéite sont erronées.

## Espèces discréditées

### « METASANDBERGERITE » = METAHEINRICHITE « SANDBERGERITE » = HEINRICHITE

E. B. GROSS, A. S. COSEY, R. S. MITCHELL, K. WALENTA — Heinrichite and métaheinrichite, hydrated barium uranyl arseniate minerals. *Amer. Min.*, 1958, 43, 1134.

Dans un rapport préliminaire Walenta décrit en 1958, la sandbergerite et la métasandbergerite (voir revue des espèces 1958-2). Simultanément Gross, Cosey et Mitchell décrivent le même minéral sous les noms d'heinrichite (dédié au professeur W. Heinrich, Université de Michigan). Ces derniers noms ont été acceptés par tous les auteurs pour les minéraux de formule :



### « PILINITE » = BAVENITE

G. SWITZER, L. E. REICHEN. — Reexamination of pilinite and its identification with bavenite. *Amer. Min.*, 1960, 45, 757.

Les spectres de poudre et les nouvelles analyses chimiques de la « pilinite » et de la bavenite montrent qu'il s'agit du même minéral.

Les analyses de « pilinite » font apparaître 5,52 % de BeO non signalé dans l'analyse originale de 1876. Par suite de cette erreur, les auteurs suggèrent de conserver le nom de bavenite.

*Disc.* — Cette nouvelle étude a été effectuée sur une pilinite de même localité et de même aspect que celle décrite par LASAUX en 1876. Il ne s'agit pas de l'échantillon original.

La bavenite, décrite comme silicate d'Al et Ca en 1901, s'est vu attribuer du Be dans sa formule en 1932.

La pilinite (1876) a priorité sur la bavenite (1901), une redéfinition de la pilinite en fonction des nouvelles données aurait été plus judicieuse.

### « PLINTHITE » = HÉMATITE + MONTMORILLONITE + ANALCIME

J. M. SWEET. — What is plinthite. *Miner. Mag.*, G. B., 1960, 32, 455.

Plusieurs spécimens décrits par THOMSON en 1836 sont des mélanges de zéolites et d'hématite. Les analyses originales correspondent à des mélanges d'argiles ferrugineuses. Le spécimen type est une argile rouge du groupe des montmorillonites intimement mélangés avec hématite et analcime.

### « SULUNITE » = CHLORITE + SERPENTINE

D. P. SERDIOUTCHENKO, N. V. BELOV. — Sur la supposée sulunite. *Zapiski Vses Mineral. Ob.*, 89, 367, 1960.

Après avoir repris et discuté les différents résultats de l'étude de la « sulunite » de A. A. NIKOV, les auteurs concluent qu'il s'agit d'une chlorite alcaline à K et Na avec un peu de serpentine associée (voir revue des espèces 1960-3).

### « UIGITE » = THOMSONITE

J. M. SWEET. — A reexamination of uigite. *Miner. Mag.*, 1959, 32, 340.

L'uigite de Uig in Skye décrite par HEDDLE en 1885 est identique à la faröelite, variété de thomsonite.

## BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1960). LXXXIII, 315-7.

**Imperfections in crystals**, par H. G. VAN BUEREN, éditeur : North Holland publishing company, Amsterdam, 1960, 1 vol., 676 pages, 222 figures, 155 × 230, prix : 55 Hfl.

« Imperfections in crystals » de H. G. van Bueren, fait le point des connaissances actuelles sur les imperfections cristallines et leurs relations avec les différentes propriétés des cristaux.

Cet ouvrage comprend trois parties totalisant 31 chapitres : la première partie (4 chapitres) est consacrée aux propriétés générales des imperfections de réseau, la seconde, la plus importante (19 chapitres) traite des imperfections dans les métaux, enfin la troisième et dernière partie présente les imperfections dans les cristaux non métalliques, elle contient beaucoup d'idées récentes, car elle est surtout consacrée au rôle des imperfections dans les cristaux semi-conducteurs.

Les premiers chapitres (I, II, III) constituent un bref rappel concernant : la notion de cristal parfait, les propriétés physiques des cristaux (constantes élastiques, vibrations du réseau, structure électronique, etc...) et la nature des deux grandes catégories d'imperfections : les défauts ponctuels et les dislocations. La théorie classique de l'élasticité est exposée dans le chapitre II, elle est appliquée à quelques cas particuliers correspondant aux défauts rencontrés dans les cristaux.

L'auteur présente au début de la seconde partie, l'interaction des propriétés des imperfections avec celles des cristaux métalliques, notamment : résistivité, conductibilité thermique, diffusion et diffraction des électrons et des rayons X (chapitre V) ; la mise en évidence directe des défauts par décoration, « etch-pits » et par microscopie électronique est également exposée. Les chapitres XV et XVI donnent des résultats plus précis quant à l'influence des défauts sur les propriétés physiques des métaux : cas particuliers de la diffraction des rayons X (transmission anormale dans le cas de cristaux presque parfaits, par exemple) diffraction des neutrons, propriétés mécaniques et magnétiques...

Les chapitres VI et VII ont trait au mécanisme du glissement et de la déformation plastique interprété en tant que mouvement de dislocations ; certains aspects particuliers de la déformation plastique : effet Bauschinger, formation de macles

mécaniques, déformation par « kinking » sont étudiés dans le chapitre XIII. Le durcissement d'écrouissage dans les métaux (cubiques à faces centrées) est longuement exposé tout au long d'un chapitre important (chapitre VIII). Le vieillissement et le durcissement des alliages, le recuit, la polygonisation, la restauration du réseau, le fluage font l'objet des chapitres IX, X, XI et XII. La formation des défauts ponctuels par irradiation, par trempe est présentée de façon très précise (chapitre XIV). La mesure de l'amortissement interne lors d'oscillations mécaniques (décrément logarithmique) d'échantillons métalliques peut caractériser les défauts contenus par un métal et notamment les dislocations ; les diverses techniques appliquant ce principe sont exposées avec quelques résultats expérimentaux (chapitre XVII). La théorie classique de la diffusion dans les cristaux, les anomalies de la diffusion : l'effet Kirkendall dans les alliages, l'influence des joints de grains et des dislocations, puis l'étude des propriétés des sous-joints : géométrie, énergie, interaction avec les autres défauts sont traités en deux longs chapitres (XVIII et XIX), où l'auteur apporte à l'appui, de nombreux résultats expérimentaux. Les phénomènes de croissance : croissance des grains dans les métaux, recristallisation, croissance des cristaux et influence des dislocations, sont exposés dans les chapitres XX et XXIII. Enfin, la notion récente de fatigue dans les métaux, soumis à des contraintes cycliques, les différentes sortes de rupture, sont interprétées en mouvements et en répartitions de dislocations (chapitre XXII).

La dernière partie est consacrée aux imperfections dans les cristaux non métalliques : cristaux ioniques et cristaux covalents semi-conducteurs. Dans ces cristaux, les imperfections modifiant plus particulièrement les propriétés électriques et optiques, l'auteur consacre trois importants chapitres à la formation (déformation plastique ou irradiation) et à l'influence des imperfections sur ces propriétés dans les cristaux ioniques. Enfin, les derniers chapitres constituent une excellente étude du rôle que jouent les imperfections : impuretés, lacunes ou dislocations sur les différentes propriétés des semi-conducteurs particulièrement, germanium et silicium. La notion de dislocation est reprise avec plus de précision et étudiée avec

détails dans le cas des cristaux cubiques du type diamant, son influence dans les phénomènes de diffusion et de précipitation dans ces cristaux est citée et plus particulièrement dans le cas de « décoration » des cristaux.

En conclusion, cet ouvrage constitue un excellent document pour le physicien de l'état solide qui est amené à résoudre des problèmes posés par la présence d'imperfections cristallines, il y trouvera une bibliographie importante et très récente. Les nombreux clichés photographiques, qui accompagnent le texte constituent par eux-mêmes d'excellents documents scientifiques. A tous les points de vue, la présentation de l'ouvrage est parfaite.

J. BURGEAT.

\* \*

**The interpretation of X-ray diffraction photographs**, par N. F. M. HENRY, H. LIPSON et W. A. WOOSTER, éditeur : Macmillan, Londres, 1960, 2<sup>e</sup> édition, 1 vol., 282 pages, 250 figures, 13 tableaux, 190 × 260, prix : 63/.

Il n'est pas nécessaire de rappeler la grande valeur pédagogique du livre de Henry, Lipson et Wooster, dont la première édition, actuellement épuisée, date de 1953.

La deuxième édition ne diffère pas fondamentalement de la première : son but principal est d'aider les étudiants et les chercheurs à comprendre la théorie et la pratique de l'interprétation des diagrammes de rayons X ; le livre traite surtout des différentes méthodes utilisées pour l'enregistrement des diagrammes et de leur interprétation au point de vue géométrique (réglage, mesure des paramètres de la maille, etc...) ; des améliorations ont été apportées aux chapitres 2, 3, 4 et 5 (portant essentiellement sur la production et la nature des rayons X, la géométrie de la diffraction et les diagrammes de cristal tournant).

Le chapitre 7 contient un nouveau paragraphe relatif au rétigraphe.

Le chapitre 10 est presque entièrement nouveau ; il traite d'une manière détaillée de la méthode de précession ; il contient, en outre, deux études complètes de cristaux tricliniques et un court paragraphe sur la détermination des groupes spatiaux.

Dans le chapitre 14, remanié, les auteurs ont ajouté la mesure des intensités au moyen du diffractomètre à rayons X.

Enfin de nouveaux appendices et de nouvelles tables, en rapport avec les changements de texte, ont été ajoutés.

Ce livre fondamental, remis à jour, constituera toujours un outil indispensable, tant aux étudiants et chercheurs débutants, qu'à ceux qui doivent au cours de leur travail utiliser les techniques des rayons X.

A.-J. ROSE et G. TSOUCARIS.

\* \*

**Annual reports on the progress of chemistry for 1959**, vol. LVI, éditeur : The Chemical Society, Londres, 1960, 1 vol., 476 pages, 140 × 220, prix : £ 2.

Cet ouvrage est une revue des travaux publiés en 1959 dans divers domaines de la chimie : chimie, physique, minérale, organique, biologique, analytique. Il se distingue des répertoires classiques tels que le Bulletin Signalétique, publié en France, ou les Chemical Abstracts, aux États-Unis, par deux caractères : une présentation plus synthétique, qui enchaîne les travaux les uns aux autres, une sélection des extraits, limités à certains domaines de la chimie, et, dans chaque domaine, à un certain nombre de travaux, ce qui permet de condenser en un volume de 450 pages, tout à fait maniable, la matière d'une année entière.

Les minéralogistes regretteront l'absence d'une rubrique de chimie minéralogique, mais ce livre leur rendra service d'une façon générale, pour se tenir au courant de ce qui se fait en chimie.

Un triple index — auteurs, sujets, périodiques extraits — achève l'ouvrage et en rend l'emploi commode.

G. SABATIER.

\* \*

**World Directory of Crystallographers**, par D. W. SMITS, éditeur : N. V. A. Oosthoek's Uitgeversmaatschappij, Utrecht, Hollande, 1960, 2<sup>e</sup> édition, 1 vol., 134 pages, 150 × 230, prix : \$ 1.50.

La première liste des cristallographes du monde date de 1957. Elle fut éditée par W. Parrish et suscita un vif intérêt, si bien que le Comité Exécutif de l'Union Internationale de Cristallographie, réuni à Leningrad en 1959, décida d'en assurer la publication tous les trois ans, à l'occasion de chaque congrès.

Étant donné l'énorme travail de compilation nécessaire et pour des raisons d'économie, chaque pays fut invité à désigner un délégué chargé de préparer la liste de ses cristallographes ; la rédaction générale fut confiée au D<sup>r</sup> Smits.

La deuxième édition de ce recueil ainsi préparé, vient de paraître. Elle comprend les noms de tous ceux qui utilisent des techniques cristallographiques — et principalement les méthodes de diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons — sans être pour autant cristallographes. Aucun critère n'a été défini, le terme cristallographie a été pris dans son sens le plus large ; chacun a été laissé juge de sa propre inscription. Malheureusement, les différences d'interprétation de ce terme (cristallographie) ont conduit à une dispropor-



portion relative importante des différentes listes fournies pour chaque pays. C'est ainsi que celle de l'U. R. S. S. ne comprend que 172 noms, alors qu'au Symposium de Leningrad en 1959, 800 scientifiques russes étaient inscrits. Dans la préface, un tableau donne, pour chaque pays, le nombre d'inscrits, comparé à celui de la première édition.

Le fascicule est présenté de la façon suivante : l'ordre alphabétique a été adopté pour le classement des noms de pays et de personnes. Les informations biographiques comprennent dans l'ordre : le nom de famille, le titre, le prénom, l'année de naissance, le grade scientifique le plus élevé avec l'indication de la discipline, le nom de l'Université ou de l'Institut où le diplôme a été obtenu, l'année de la délivrance de ce diplôme, la situation actuelle, le lieu de travail et quelquefois, précédés des abréviations P. A., l'adresse et le numéro de téléphone privé ; enfin, imprimé en italique, le principal domaine d'activité.

Le code des abréviations est indiqué en fin de préface. En tête de la liste de chaque pays, le lecteur trouvera : le nom du délégué national, le nom, l'adresse et le numéro de téléphone du Laboratoire de recherches et des notes concernant la valeur des diplômes et des fonctions.

D'une façon générale, c'est la langue anglaise qui a été utilisée. Toutefois, pour l'indication des titres et des adresses, la langue d'origine a été conservée ; pour quelques pays, le domaine d'activité a été mentionné en français ou en allemand.

L'ouvrage a été imprimé par N. V. A. Oosthoek's Uitgeversmaatschappij d'Utrecht, c'est dire tout le soin qui a été porté à la présentation.

D'un point de vue très général, une remarque, ou plutôt une suggestion est à faire ; pourquoi les domaines d'activité de chaque inscrit ne seraient-ils pas définis au préalable par l'éditeur d'une façon précise et détaillée. La disproportion des listes, due à l'interprétation particulière du terme « cristallographie » serait de ce fait amoindrie ; d'autre part, un code de références pour chaque activité permettrait à l'Union Internationale de Cristallographie d'effectuer un classement des spécialistes automatiquement, par cartes perforées, ce qui ne serait pas sans intérêt pour la préparation des réunions internationales, congrès, colloques ou symposium.

A.-J. ROSE et C. KURLYENKO.

\* \*

**Petrographie**, par W. BRUHNS et P. RAMDOHR, éditeur : Walter de Gruyter, Berlin, 1960, 1 vol., 141 pages, 21 figures, 105 × 155, prix : 3,60 DM.

C'est une édition de poche, un peu sévère pour l'amateur, pas assez documentée pour le spécialiste, un aide-mémoire pour l'étudiant en géologie.

Malgré son petit format, il contient un grand nombre de renseignements : les généralités sont

surtout minéralogiques (nous regrettons, p. 18, l'absence des feldspaths dans la liste des principaux minéraux des roches ; heureusement, ceux-ci sont étudiés p. 26).

L'étude des roches magmatiques occupe une soixantaine de pages. Elle comporte un tableau de classification des roches éruptives où l'on trouve la distinction entre roches effusives anciennes et récentes, suivant Rosenbusch. La définition du granite « klassische » paraît surprenante, car la présence de plagioclase n'y est pas mentionnée. Les auteurs suivent fidèlement Rosenbusch dans la description du métamorphisme de contact autour du granite (p. 69), prenant comme exemple l'auréole célèbre de Barr-Andlau, et ne parlant pas de la feldspathisation qui se rencontre souvent dans d'autres cas.

L'étude des roches sédimentaires occupe une vingtaine de pages, celle des roches cristallophyliennes, dix-huit. Il y a quelques exemples d'analyses chimiques, une vingtaine de figures et photos. Un index permet de rechercher le renseignement désiré. La présentation est claire, ainsi que la typographie.

M. CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY.

\* \*

**Codification des fichiers bibliographiques**, éditeur : Service d'Information Géologique du B. R. G. M., Paris, 1959, 1 vol., 77 pages, 210 × 270.

Le B. R. G. M. publie régulièrement depuis une quinzaine d'années, des fiches d'information bibliographique dans le domaine des Sciences de la Terre.

L'établissement hebdomadaire de ces fiches bibliographiques indexées d'après le titre et le contenu des publications, permet de fournir très rapidement une information très complète, d'utilisation internationale, et présente une grande facilité d'adaptation aux fiches préexistantes dans divers services.

La publication comporte plus de 1 200 rubriques traduites en six langues. Chaque mois, le nombre des références est de 2 500 en moyenne.

L'abonnement annuel peut être pris pour la totalité des fiches, ou seulement pour certaines rubriques. Dans le premier cas, le tarif est de 300 NF à 450 NF par an suivant que les fiches sont sur papier ou sur bristol. Dans le second, le tarif par fiche est de 0,03 à 0,05 NF.

La distribution des fiches est assurée mensuellement aux abonnés.

Toutes informations supplémentaires relatives à cette question peuvent être demandées au :

Service d'Information Géologique du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 74, rue de la Fédération, Paris, 15<sup>e</sup>.

C. KURLYENKO.



## Table des auteurs

<b>Andrieux, C.</b> — Sur l'origine du strontium dans des formations récifales du sénonien toulonnais.....	216	<b>Dejace, J.</b> — Sur le polymorphisme de la cyanoacétamide.....	42
<b>Bariand, P.</b> et <b>Herpin, P.</b> — Un arséniate de calcium et de magnésium, isomorphe de la $\beta$ -rosélite.....	118	<b>Ducros, P.</b> — Étude de la mobilité de l'eau et des cations dans quelques zéolites par relaxation diélectrique et résonance magnétique nucléaire.....	85
<b>Barraud, J.</b> — Le microscope polarisant en biologie (C. N.).....	225	<b>Garrido, J.</b> et <b>Muñoz, R.</b> — Sur les structures isovectorielles et homométriques.....	26
<b>Beaumont, C.</b> et <b>Guillemin, C.</b> — La dundasite de Gonnès (Sardaigne).....	121	<b>Gasperin, M.</b> — Contribution à l'étude de quelques oxydes doubles que forme le tantale avec l'étain, l'uranium et le calcium. Application à la cassitérite et à la bétafite.....	1
<b>Belbboch, B.,</b> <b>Piekarski, C.</b> et <b>Perio, P.</b> — Structure d' $U_4O_9$ .....	206	<b>Gatineau, L.</b> — Méthode graphique de détermination des paramètres dans les systèmes quadratique et hexagonal (C. N.).....	146
<b>Bergé, P.</b> — Effet des radiations sur les propriétés électriques et optiques du fluorure de lithium. I. Conductivité électrique de monocristaux de fluorure de lithium non irradié.....	57	<b>Gillet, M.</b> — Étude des défauts cristallins par les moirés sur des cristaux d'or et de molybdénite.....	245
<b>Bergé, P.</b> et <b>Blanc, G.</b> — Effet des rayonnements sur les propriétés électriques du fluorure de lithium.....	257	<b>Goni, J. C.</b> — Nouvelle méthode de différenciation entre calcite et dolomite.....	254
<b>Bolfa, J.</b> et <b>Kern, R.</b> — Phases résultant de l'attaque de bétons réfractaires par l'aluminium fondu.....	242	<b>Granier, C.</b> — Aperçu sur la prospection géochimique du plomb et du zinc.....	209
<b>Boutron, F.</b> et <b>Meriel, P.</b> — Correction de porte-échantillon en diffraction de neutrons.....	125	<b>Guillemin, C.,</b> <b>Permingeat, F.</b> et <b>Pierrot, R.</b> — Revue des espèces minérales nouvelles.....	68, 148, 230, 310
<b>Caillière, S.</b> et <b>Kraut, F.</b> — Sur la répartition des feldspaths potassiques dans les roches éruptives et métamorphiques de la région d'Avallon.....	21	— Nouvelles données.....	72, 150, 233, 311
<b>Caillière, S.</b> et <b>Pobeguïn, Th.</b> — Contribution à l'étude des carbonates simples anhydres.....	36	— Espèces discréditées.....	73, 235, 314
<b>Christophe-Michel-Lévy, M.</b> — Reproduction artificielle de l'idocrase.....	23	<b>Guitard, G.,</b> <b>Raguin, E.</b> et <b>Sabatier, G.</b> — La symétrie des feldspaths potassiques dans les gneiss et les granites des Pyrénées orientales.....	48
<b>Christophe-Michel-Lévy, M.</b> — Sur l'altération de la cordiérite (C. N.).....	142	<b>Houdaille, R.</b> — Présentation de la nouvelle carte des richesses minérales de la France (C. N.).....	145
<b>Cid, H.</b> — Étude aux rayons X de la cylindrite (C. N.).....	64	<b>Iiyama, J. T.</b> — Recherches sur le rôle de l'eau dans la structure et le polymorphisme de la cordiérite.....	155
<b>Colombo, L.</b> et <b>Mathieu, J.-P.</b> — Propriétés optiques et spectres de diffusion des cristaux d'anthracène.....	250	<b>Laffitte, P.</b> — La formation des « minéralisateurs » et des fluides juvéniles.....	113
<b>Cugnac, A. de</b> et <b>Chateau, H.</b> — Sur l'existence de macles dans les cristaux d'halogénures d'argent (C. N.).....	143	<b>Permingeat, F.</b> et <b>Weinryb, E.</b> — Sur des inclusions cobaltifères dans la chalcoppyrite d'Azegour, Maroc. (Exemple d'utilisation de la microsonde électronique) (C. N.)....	65
<b>Curien, H.,</b> <b>Defrain, A.</b> et <b>Rimsky, A.</b> — Mise en évidence, par diffraction des rayons X, d'une nouvelle phase solide, instable à pression ordinaire, du gallium (C. N.)....	66	<b>Prat, M. T.</b> et <b>Gay, R.</b> — Définition de <i>s</i> , degré d'ordre à petite distance dans la structure monopériodique d'un composé binaire.....	221
		<b>Prouvost, J.</b> — Quelques variétés polymorphiques du trisulfure d'antimoine (C. N.)..	228

<b>Prouvost, J.</b> — Transformations expérimentales des sulfures métalliques naturels, étude de leur mécanisme.....	265	<b>Tournarie, M.</b> — Quelques difficultés de la théorie dynamique des électrons. Un formalisme qui tente de les éviter.....	179
<b>Rérat, B. et C.</b> — Diagrammes de Patterson théoriques dans l'espace à deux dimensions. Cas des structures contenant deux atomes par unité asymétrique.....	134	<b>Trillat, J. J.</b> — Maurice de Broglie (1875-1960)	239
<b>Rimsky, A.</b> — Structure atomique du cristal mixte $\text{ClNH}_4$ -urée, adsorption et épitaxie réciproque, syntaxie.....	187	<b>Van Wanbeke, L.</b> — Étude comparative de l'ampangabéite et de la samarskite.....	295
<b>Rimsky, A.</b> — Épitaxie et adsorption réciproque de l'urée et $\text{NH}_4\text{Cl}$ .....	201	<b>Wittke, O.</b> — Texture de la cuprite fibreuse de Chuquicamata, Chili (C. N.).....	63
<b>Robert, M., Pomey, G. et Angeli, M.</b> — Note sur le dosage des oxydes de fer par diffraction X (C. N.).....	226	<b>Wyart, J., Ruppli, C. et Sabatier, G.</b> — Réaction du granite fondu sous pression d'eau avec la calcite et une argile. Application au métamorphisme de contact.....	128
		<b>Wyart, J. et Sabatier, G.</b> — Sur la mobilité des ions Si et Al dans les feldspaths en présence d'eau (C. N.).....	141

## Table des extraits bibliographiques

<b>Andreatta, C.</b> — Mineralogia e cristallografia.....	xxxix	<b>Neff, H.</b> — Grundlagen und Anwendung der Röntgen-feinstruktur-analyse .....	81
<b>Bruhns, W. et Ramdohr, P.</b> — Petrographie.....	317	<b>Nininger, H. H.</b> — Out of the sky, an introduction to meteoritics.....	78
<b>Bueren, H. G. van.</b> — Imperfections in crystals .....	315	<b>Pascal, P.</b> — Nouveau traité de chimie minérale, tome XVI.....	74
<b>Buerger, M. J.</b> — Vector space and its application in crystal structure investigation..	80	— tome VII.....	151
<b>Carozzi, A. V.</b> — Microscopic sedimentary petrography .....	152	— tome XV.....	236
<b>Dennen, W. H.</b> — Principles of mineralogy..	79	<b>Permingeat, F.</b> — Le gisement de molybdène, tungstène et cuivre d'Azegour, Haut-Atlas. xxxix	
<b>Diderot, D.</b> — A Diderot pictorial encyclopedia of trades and industry.....	79	<b>Rodewald, H. J.</b> — Zur genesis des diamanten	153
<b>Garrels, R. M.</b> — Mineral equilibria at low temperature and pressure.....	151	<b>Roos, A.</b> — Technique métallographique...	82
<b>Gay, R.</b> — Cours de cristallographie, livres 1 et 2.....	74	<b>Schlossmacher, K.</b> — Edelsteine und perlen.	76
<b>Heinrich, E. Wm.</b> — Mineralogy and geology of radioactive raw materials.....	77	<b>Smits, D. W.</b> — World directory of Crystallographers .....	316
<b>Henry, N. F. M., Lipson, H. et Wooster, W. A.</b> — The interpretation of X-ray diffraction photographs.....	316	<b>Stasiw, O.</b> — Elektronen und ionenprozesse in ionenkristallen.....	76
<b>Hurlbut, C. S.</b> — Dana's manual of mineralogy .....	82	<b>Wade, F. A. et Mattox, R. B.</b> — Elements of crystallography and mineralogy.....	151
<b>Jong, W. F. de.</b> — General crystallography : a brief compendium.....	153	<b>Wahlstrom, E. E.</b> — Optical crystallography.	236
<b>Jourdain, A.</b> — Les produits de silice... xxxvii		<b>Anonyme.</b> — Annual reports on the progress of Chemistry for 1959, 56, The Chemical Society, Londres.....	316
<b>Leneuf, N.</b> — L'altération des granites calcaireux et des granodiorites en Côte-d'Ivoire forestière et les sols qui en sont dérivés .....	80	— Codification des fichiers bibliographiques.	317
<b>Leymonie, C.</b> — Les tructeurs radioactifs en métallurgie physique.....	81	— Les matières premières nucléaires. État des connaissances après la conférence de Genève (septembre 1958). Note du C. E. A., n° 261.....	78
		— Photographie und Forschung, n° 7, 1956-57, Zeiss Ikon éditeur.....	152
		— Récents progrès réalisés dans la fabrication des réfractaires. Emplois nouveaux... xxxv	

# Table des matières

## ABRÉVIATIONS UTILISÉES DANS LA TABLE :

<i>An.</i>	Analyse.	<i>Électron.</i>	Électronique.	<i>Not.</i>	Notice.
<i>App.</i>	Appareil.	<i>Épit.</i>	Épitaxie.	<i>Nouv.</i>	Nouveau.
<i>Chim.</i>	Chimie, chimique.	<i>Esp.</i>	Espèce.	<i>Opt.</i>	Optique.
<i>C. N.</i>	Courte note.	<i>Ét.</i>	Étude.	<i>Prés.</i>	Présentation.
<i>Crist.</i>	Cristal, cristallin.	<i>Géochim.</i>	Géochimique.	<i>Prop.</i>	Propriétés.
<i>Cristall.</i>	Cristallographique.	<i>Gis.</i>	Gisement.	<i>Radioact.</i>	Radioactivité.
<i>Défin.</i>	Définition.	<i>Magn.</i>	Magnétisme, magné- tique.	<i>Struct.</i>	Structure.
<i>Déshyd.</i>	Déshydratation.			<i>Syn.</i>	Synonyme.
<i>Dét.</i>	Détermination.	<i>Mes.</i>	Mesure.	<i>Synt.</i>	Synthèse.
<i>Diag.</i>	Diagramme.	<i>Méth.</i>	Méthode.	<i>Temp.</i>	Température.
<i>Différ.</i>	Différentielle.	<i>Micr.</i>	Microscope, micros- copique.	<i>Théor.</i>	Théorie, théorique.
<i>Diffr.</i>	Diffraction.			<i>Therm.</i>	Thermique.
<i>Discr.</i>	Discrédité.	<i>Min.</i>	Minéral.	<i>Uranif.</i>	Uranifère.
<i>Don.</i>	Donnée.	<i>Minér.</i>	Minéralogique.	<i>X</i>	Rayons X.
<i>Éch.</i>	Échantillon.	<i>Nécr.</i>	Nécrologique.		

## A

<b>Acide sulfurique (monohydrate).</b> — <i>Struct. crist.</i> (BOURRE, M.).....	xxviii
<b>Agitation thermique.</b> — <i>Fréquences des oscillations opt. longitudinales et transversales dans la sylvine</i> (BOCCARA, N.).....	xxx
<b>Alumine <math>\alpha</math>.</b> — <i>Prés. éch. synt.</i> (JOURDAIN, A.).....	xlII
<b>Alumine <math>\beta</math>.</b> — <i>Prés. éch. synt.</i> (JOURDAIN, A.).....	xlII
<b>Ammonioborite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	233
<b>Ammonium (nitrate).</b> — <i>Prés. film en couleurs</i> (HOCART, R. et PICARD, N.).....	xxxvi
<b>Ampangabéite.</b> — <i>Identité avec samarskite</i> (VAN WAMBEKE, L.).....	xxxiii, 295
<b>Andalousite.</b> — <i>(Sud d'Espelette, Basses-Pyrénées). Prés. éch.</i> (NICOLAS, J., BOULANGER, D. et LAGNY, P.).....	xliv
<b>Angelellite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	148
<b>Angelellite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	150
<b>Anthracène.</b> — <i>Prop. opt. et spectres de diffusion</i> (COLOMBO, L. et MATHIEU, J. P.)... ..	250
<b>Antimoine (trisulfure).</b> — <i>Quelques variétés polymorphiques</i> (C. N.) (PROUVOST, J.).....	xl, 228
<b>Aphrodite.</b> — <i>Esp. discr.</i> .....	73
<b>Argent (halogénures).</b> — <i>Existence de macles dans les crist.</i> (C. N.) (CUGNAC, A. DE et CHATEAU, H.).....	143

## B

<b>Beryl.</b> — <i>(Chabannes en Saint-Sylvestre, Haute-Vienne). Prés. éch.</i> (GESBAUD, Y. et GEFFROY, J.).....	xxviii
<b>Berzeliite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	150

<b>Bétafite.</b> — <i>Ét. spectrographique des impuretés</i> (GASPERIN, M.).....	I
<b>Bétons réfractaires.</b> — <i>Ét. de l'attaque par l'aluminium fondu</i> (BOLFA, J. et KERN, R.).....	242
<b>Birnessite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	311
<b>Blixite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	149
<b>BROGLIE, Maurice de</b> (1875-1960). — <i>Not. nécr.</i> (TRILLAT, J. J.).....	239

## C

<b>Cafetite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	68
<b>Calciotalc.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	148
<b>Calciotalc.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	150
<b>Calcite et dolomite.</b> — <i>Nouv. méth. de différenciation</i> (GOÑI, J. C.).....	254
<b>Calcium (carbonate) et ses hydrates.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	312
<b>Calcium et magnésium (arséniate).</b> — <i>Nouv. esp. min. isomorphe de la <math>\beta</math>-rosélite</i> (BARIAND, P. et HERPIN, P.).....	118
<b>Calcium rinkite.</b> — <i>Esp. discr.</i> .....	235
<b>Canbyite.</b> — <i>Syn. hisingerite.</i> .....	73
<b>Carbonates.</b> — <i>Ét. minér. de carbonates simples anhydres</i> (CAILLÈRE, S. et POBEGUIN, Th.).....	36
<b>Carte des gîtes minéraux de la France.</b> — <i>Prés. de la première feuille « Cherbourg-Rennes »</i> (GUILLEMIN, C.).....	xlII
<b>Caryinite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	150
<b>Cassitérite.</b> — <i>Ét. spectrographique des impuretés</i> (GASPERIN, M.).....	I
<b>Chabasie.</b> — <i>Position et mobilité des cations</i> (DUCROS, P. et RIMSKY, A.).....	xxxI



<b>Chalcoppyrite.</b> — <i>Synt.</i> (BEGUINOT, J. et VUKOTIC, S.).....	xxviii
<b>Chalcoppyrite.</b> — ( <i>Azegour, Maroc</i> ). <i>Inclusions cobaltifères ; exemple d'utilisation de la microsonde électronique</i> (C. N.) (PERMINGEAT, F. et WEINRYB, E.).....	65
<b>Chudobaite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	230
<b>Clinoptilotite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	311, 312
<b>CINH<sub>3</sub>-urée (cristal mixte).</b> — <i>Struct. atomique, adsorption, épit. réciproque, syntaxie</i> (RIMSKY, A.).....	187, 201
<b>Cordièrite.</b> — <i>Altération</i> (C. N.) (CHRISTOPHE-MICHEL-LEVY, M.).....	142
<b>Cordièrite.</b> — <i>Rôle de l'eau dans la struct. et le polymorphisme</i> (IYAMA, J. T.).....	155
<b>Corindon-zircone.</b> — <i>Prés. éch. synt.</i> (JOURDAIN, A.).....	XLII
<b>Cousinite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	68
<b>Cuprite fibreuse.</b> — ( <i>Chuquicamata, Chili</i> ). <i>Texture</i> (C. N.) (WITKE, O.).....	63
<b>Cyanoacétamide.</b> — <i>Polymorphisme</i> (DEJACE, J.).....	42
<b>Cylindrite.</b> — <i>Ét. X</i> (C. N.) (CID, H.).....	64

## D-E

<b>Défauts cristallins.</b> — <i>Ét. par les moirés sur des cristaux d'or et de molybdénite</i> (GILLET, M.).....	245
<b>Delorenzite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	312
<b>Diffraction d'électrons par réflexion.</b> — <i>Prés. de clichés semblables</i> (JACQUOT, M., OHUSUMI, M. et RENAUD, P.).....	XLIII
<b>Dolomite et calcite.</b> — <i>Nouv. méth. de différenciation</i> (GOÏ, J. C.).....	254
<b>Doverite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	312
<b>Dundasite.</b> — ( <i>Gonnessa, Sardaigne</i> ). <i>Nouv. don., ét. minér.</i> (BEAUMONT, C. et GUILLEMIN, C.).....	xxxv, 121
<b>Electrons.</b> — <i>Sur la théor. dynamique</i> (TOURNARIE, M.).....	179
<b>Erionite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	233
<b>Erythrite.</b> — ( <i>Bou Azzer, Arhbar, Maroc</i> ). <i>Prés. éch.</i> (BERTHEAU, J.).....	xxxii

## F-G

<b>Feldspaths.</b> — <i>Mobilité des ions Si et Al en présence d'eau</i> (C. N.) (WYART, J. et SABATIER, G.).....	141
<b>Feldspaths potassiques.</b> — ( <i>Pyrénées Orientales</i> ). <i>Symétrie dans les gneiss et les granites</i> (GUITARD, G., RAGUIN, E. et SABATIER, G.).....	xxviii, 48
<b>Feldspaths potassiques.</b> — ( <i>Région d'Avallon</i> ). <i>Répartition dans les roches</i> (CAILLÈRE, S. et KRAUT, F.).....	21
<b>Feng-Huang-Shih.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	310
<b>Fer (monocristaux).</b> — <i>Prop. magn.</i> (ZIULKIEWICZ, S. et RIMSKY, A.).....	xxxix
<b>Fer (oxyde).</b> — <i>Dosage par diffr. X</i> (C. N.) (ROBERT, M., POMEY, G. et ANGELI, M.)... ..	226
<b>Ferroselite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	72
<b>Figures de corrosion internes.</b> — <i>Genèse</i> (DEICHA, G.).....	XLV
<b>Gallium.</b> <i>Mise en évidence d'une nouv. phase solide</i> (C. N.) (CURIEN, H., DEFRAIN, A. et RIMSKY, A.).....	66

<b>Gastunite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	72
<b>Glottalite.</b> — <i>Syn. chabazite</i> .....	150
<b>Gotzenite.</b> — <i>Esp. descr.</i> .....	235
<b>Gowerite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	69
<b>Gowerite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	233
<b>Granite.</b> — <i>Réaction du granite fondu sous pression d'eau avec la calcite et une argile</i> (WYART, J., RUPPLI, C. et SABATIER, G.).....	128

## H-I-J-K

<b>Heterogenite.</b> — ( <i>Bou Azzer, Maroc</i> ). <i>Prés. éch.</i> (BERTHEAU, J.).....	xxxii
<b>Hollandite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	312
<b>Hydroamesite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	149
<b>Idocrase.</b> — <i>Synt.</i> (CHRISTOPHE-MICHEL-LEVY, M.).....	23
<b>Ilménites.</b> — ( <i>Madagascar, sud-est</i> ). <i>Relations avec la nature de l'arizonite</i> (BOLFA, J., CHEVALLIER, R., KERN, R. et DE LA ROCHE, H.).....	XLIII
<b>Indirubine.</b> — <i>Struct.</i> (ELLER-PANDRAUD, H. VON).....	xxxix
<b>Irginite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	234
<b>Jiningite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	310
<b>Karrenbergite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	231
<b>Kasparite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	69

## L

<b>Larderellite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	234
<b>Linnaeite.</b> — <i>Trois gis. français</i> (BURNOL, L. et GEFROY, J.).....	xxxiii
<b>Lithium (fluorure).</b> — <i>Effet des radiations sur les prop. électriques et opt.</i> (BERGÉ, P.)....	57
<b>Lithium (fluorure).</b> — <i>Effet des rayonnements sur les prop. électriques</i> (BERGÉ, P. et BLANC, G.).....	257
<b>Livésite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	73
<b>Lodotschnikowite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	73
<b>Logetron.</b> — <i>Application à la reproduction photographique de radiographies, de diag. de X, d'électrons et de micrographies électron.</i> (TRILLAT, J. J., TERTIAN, L. et SELLA, C.).....	xxxix
<b>Loughlinite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	312
<b>Lusungite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	69

## M-N

<b>Macles de croissance.</b> — <i>Formation</i> (KERN, R.).....	XLIII
<b>Madagascar.</b> — <i>Contribution à la minér. III.</i> (SANDREA, A.).....	XLVI
<b>Manganèse (minéraux de).</b> — <i>Nouv. don.</i> ....	313
<b>Metasandbergerite.</b> — <i>Syn. metaheinrichite</i> ..	314
<b>Micheewite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	73
<b>Microscope polarisant.</b> — <i>Utilisation en biologie, I, II</i> (C. N.) (BARRAUD, J.).....	xxxvii, XL, 225
<b>Minéralisateurs.</b> — <i>Formation</i> (LAFFITE, P.)... ..	xxxiii, 113
<b>Mitridatite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	313
<b>Moluranite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	234
<b>Mullite.</b> — <i>Prés. éch. synt.</i> (JOURDAIN, A.)....	XLII
<b>Mullite-zircone.</b> — <i>Prés. éch. synt.</i> (JOURDAIN, A.).....	XLII
<b>Narsarsukite.</b> — ( <i>Gouré, Soudan</i> ). <i>Nouv. gis.</i>	



(JEREMINE, E. et CHRISTOPHE-MICHEL-LEVY, M.).....	XLVI
<b>Neutrons (diffraction).</b> — <i>Correction de porte-échantillon</i> (BOUFRON, F. et MERIEL, P.)..	125
<b>Nickeline.</b> — (Filon 51, Ait-Ahmane, Maroc). Prés. éch. (BERTHEAU, J.).....	XXXIII
<b>Novacekite.</b> — (Bou Azzer, Maroc). Prés. éch. (BERTHEAU, J.).....	XXXII

## O-P-Q-R

<b>Orcelite.</b> — <i>Nouv. arséniture Ni<sub>2</sub>As</i> (CAILLÈRE, S., AVIAS, J. et FALGUEIRETTES, J.)..	XLIII
<b>Orcelite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	70
<b>Ordre.</b> — <i>Degré d'ordre à petite distance dans la struct. monopériodique d'un composé binaire</i> (PRAT, M. T. et GAY, R.).....	221
<b>Pao-Tou-K'uang.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	310
<b>Papagoite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	310
<b>Paramètres cristallins.</b> — <i>Dét. à l'aide d'un seul diag. de Weissenberg</i> (GUINIER, A. et REGOURD, M.).....	XXXVII
<b>Paramètres cristallins.</b> — <i>Méth. graphique de dét. des paramètres dans les systèmes quadratique et hexagonal</i> (C. N.) (GATINEAU, L.)..	146
<b>Patterson.</b> — <i>Diag. théor. dans l'espace à deux dimensions</i> (RÉRAT, B. et C.).....	134
<b>Paulingite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	231
<b>Pilinite.</b> — <i>Syn. bavenite</i> .....	314
<b>Plinthite.</b> — <i>Syn. hématite + montmorillonite + analcime</i> .....	314
<b>Plomb.</b> — <i>Prospection géochim.</i> (GRANIER, C.)..	209
<b>Reedmergnerite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	234
<b>Réflexion des rayons X.</b> — <i>Théor. dynamique de la réflexion des X par des crist. courbés élastiquement</i> (TAUPIN, D.).....	XXXV
<b>Richesses minérales de la France.</b> — <i>Prés. nouv. carte au 1/1 000 000°</i> (C. N.) (HOU-DAILLE, R.).....	XXXIII, 145
<b>Roselite.</b> — (Bou Azzer, Arhbar, Maroc). Prés. éch. (BERTHEAU, J.).....	XXXII
<b>Roselite β.</b> — (Arhbar, Maroc). Prés. éch. (BERTHEAU, J.).....	XXXII

## S

<b>Samarskite.</b> — <i>Identité avec amfangabéite</i> (VAN WAMBEKE, L.).....	XXXIII, 295
<b>Sandbergerite.</b> — <i>Syn. heinrichite</i> .....	314
<b>Scarbrite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	150
<b>Scheelite.</b> — (Tournebise, Puy-de-Dôme). Présence dans le gîte de mispickel aurifère (AUBERT, G., BARIAND, P., BURNOL, L. et GEFFROY, J.).....	XXXI
<b>Schubnikowite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	73
<b>Schuetite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	70
<b>Shen-T'u-Shih.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	310
<b>Skutterudite.</b> — (Irthem, Maroc). Prés. éch. (BERTHEAU, J.).....	XXXII

<b>Sonde électronique de Castaing.</b> — <i>Ét. minér. réalisées avec cet app.</i> (CAPITANT, M. et WEINRYB, E.).....	XXXVIII
<b>Spectrographie X.</b> — <i>Dosage du niobium et du tantale dans les min.</i> (GASPERIN, M.)... I	
<b>Stevensite.</b> — <i>Esp. discr.</i> .....	73
<b>Stichtite.</b> — (Irthem, Maroc). Prés. éch. (BERTHEAU, J.).....	XXXII
<b>Stokesite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	313
<b>Strontiohilgardite I TC.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	71
<b>Strontium.</b> — <i>Origine dans des formations récifales du sénonien toulonnais</i> (ANDRIEUX, C.).....	216
<b>Structures atomiques.</b> — <i>Dét. de la troisième coordonnée atomique</i> (TSOUCARIS, G.)... XXXVII	
<b>Structures cristallines</b> — <i>Sur les struct. isovectorielles et homométriques</i> (GARRIDO, J. et MUÑOZ, R.).....	26
<b>Sulfures métalliques naturels.</b> — <i>Transformations expérimentales, ét. de leur mécanisme</i> (PROUVOST, J.).....	265
<b>Sulunite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	231
<b>Sulunite.</b> — <i>Syn. chlorite + serpentine</i> .....	314
<b>Sylvine.</b> — <i>Fréquences des oscillations opt. longitudinales et transversales</i> (BOCCARRA, N.).....	XXX

## T-U-V

<b>Talmessite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	311
<b>Tantale.</b> — <i>Oxydes doubles avec étain, uranium et calcium</i> (GASPERIN, M.).....	I
<b>Tanteuxenite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	312
<b>Thorium.</b> — <i>Ét. minér. géochim. I, II</i> (SANDRÉA, A.).....	XXXIII, XXXVI
<b>Thucholite.</b> — <i>Esp. discr.</i> .....	73
<b>U<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.</b> — <i>Struct.</i> (BELBOCH, B., PIEKARSKI, C. et PERIO, P.).....	206
<b>Ugite.</b> — <i>Syn. thomsonite</i> .....	314
<b>Vaterite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	313
<b>Veatchite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	234
<b>Vonsenite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	313

## W-X-Y-Z

<b>Weeksite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	232
<b>Wladimirite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	73
<b>Woodfordite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	71
<b>Wyartite.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	234
<b>Yavapaiite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	232
<b>Yoderite.</b> — <i>Min. nouv.</i> .....	232
<b>Zéolites.</b> — <i>Ét. de la mobilité de l'eau et des cations par relaxation diélectrique et résistance magn. nucléaire</i> (DUCROS, P.).....	85
<b>Zinc.</b> — <i>Prospection géochim.</i> (GRANIER, C.)..	209
<b>Zinc natif.</b> — <i>Nouv. don.</i> .....	73
<b>Zircone-alumine.</b> — <i>Prés. éch. synt.</i> (JOURDAIN, A.).....	XLII

## Errata au fascicule n<sup>os</sup> 7-9.

J. BARRAUD : « Le microscope polarisant en biologie ». *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1960, 83, 225-6.

Certaines abréviations de la liste bibliographique pouvant créer une confusion entre les ouvrages auxquels elles se rapportent et des périodiques, lire les références 5, 6 et 9, comme suit :

(5) G. OSTER (1955). — « Birefringence and dichroism », in G. OSTER et A. W. POL-

LISTER : *Physical Techniques in biological research*, I, p. 441-460, 4 fig., réf.

(6) F. RUCH (1956). — « Birefringence and dichroism of cells and tissues », in : *Physical Techniques in biological research*, III, p. 149-176, 9 fig réf.

(9) R. BARER (1959). — « Phase, interference and polarizing microscopy », in R. C. MELLORS : *Analytical Cytology*, p. 169-272, 33 fig., 202 réf.

### DATES DE PUBLICATION

du **Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie** :

Nos 1-3... avril

4-6... juillet

7-9... octobre

10-12... janvier

*Le Secrétaire-gérant* : A.-J. ROSE.

